

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Füüsika Instituut

**Polüaniliini elektriliste omaduste selgitamine eluskoe
kasvualustes kasutatavuse kirjeldamiseks**

Kaido Siimon
Magistritöö materjaliteaduses

Juhendaja Raul Välbe

Tartu 2012

SISUKORD

Sissejuhatus	3
1. Ülevaade kirjandusest	5
1.1 Polüaniliini kasutatavus eluskoe kasvualustes	5
1.2 Aniliini polümerisatsioon ja polüaniliini struktuur	6
1.3 Polüaniliini elektrijuhtivuse mehhanism	8
1.4 Polüaniliini kasutatavus teistes valdkondades	9
2. Kasutatud lähteained ja seadmed	11
2.1 Kasutatud lähteained	11
2.2 Kasutatud seadmed	11
3. Polüaniliini sünteesimine	13
3.1 Polümerisatsiooni läbiviimine	13
3.2 Kõrgsagedusliku elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile	14
4. Polüaniliini elektrilised omadused	19
4.1 Erijuhtivus	19
4.2 Erijuhtivuse sõltuvus vahelduvpinge sagedusest	22
4.3 Erijuhtivuse sõltuvus temperatuurist	23
4.4 Erijuhtivuse sõltuvus mehhaanilisest pingest	26
4.5 Impulsi kuju muutumine	27
4.6 Impedantsi uurimine	28
4.7 Polüaniliini töötlemine alalisvooluga	30
5. Tulemused ja arutlused	33
Kokkuvõte	36
Electrical properties of polyaniline – a study for tissue engineering applications	38
Tänu sõnad	40
Kasutatud kirjandus	41

Sissejuhatus

Eluskudede kehaväline kasvatamine on eelkõige vajalik viga saanud inimeste ja loomade abistamiseks. Elusorganismis ümbritseb kasvavaid rakke eriliste füüsikaliste ja keemiliste omadustega keskkond, mida nimetatakse rakuväliseks keskkonnaks ja mis koosneb peamiselt biopolümeeridest [1]. See keskkond on üheks olulisemaks teguriks rakkude arengu ja funktsiooni määramisel. Rakud käituvad vastavalt bioloogilistele signaalidele, mis tulevad rakku ümbritsevast keskkonnast [2]. Üheks rakke suunavaks mõjuriks on elektrilised signaalid, mille mõju rakkude kasvule kehavälise kasvatamise korral saab uurida ainult siis, kui rakkude kasvualus juhib vajalikul määral elektrit.

Käesolevas magistritöös peetakse kasvualuste all silmas biopolümeeridest, sünteetilisest polümeeridest või nende segust valmistatud kolmemõõtmelist maatriksit, mida piltlikult võib kujutada tellingutena, mille sees ja ümber kasvavad rakud. Üheks kasvualuse komponendiks, mis tagab kasvualuste elektrijuhtivuse ja võimaldab seeläbi uurida rakkude kasvu ja arengu mõjutamist elektriliste signaalide abil, võib olla polüaniliin. Samas tuleb enne vastavate uuringute alustamist vastata tervele reale küsimustele – kas kasutada rakkude kasvu mõjutamiseks vahelduv- või alalisvoolu, millist pinget rakendada ja kui suuri sagedusi vahelduvvoolu puhul kasutada ning kuidas käitub polüaniliin erinevate mehhaanilise pingete korral. Need on näited küsimustest, millele erialasest kirjandusest ühest vastust ei leia. Käesoleva magistritöö peamiseks eesmärgiks ongi uurida polüaniliini elektrilisi omadusi ja vastata nimetatud küsimustele.

Magistritöö on seotud järgmiste projektidega, mille läbiviimise käigus käesoleva töö tulemusi võiks kasutada:

- 1) Üheks 2012.a. doktorantuuriprojektiks Tartu Ülikooli Loodus- ja tehnoloogiateaduskonnas on projekt „Polümeersetel nanofiibritel põhinevate nano- ja mikrostruktuursete materjalide arendamine“. Selle projekti eesmärgiks on eluskoe kasvualuste väljatöötamine, sealhulgas ka rakkude kasvu elektriliste signaalidega mõjutamise uurimine.
- 2) EAS eeluuringuprojekt EU41537 (Regeneratiivne meditsiin ja tehiskudede kasvatamine), mis on saanud EAS spetsialistidelt väga kõrge hinnangu.

Teema on uudne – esmakordselt uuritakse nii põhjalikult ja mitmekülgset polüaniliini elektrilisi omadusi eesmärgiga selle kasutamiseks eluskoe kasvatamisega seotud küsimuste lahendamiseks, sealhulgas seoses rakkude kasvamise mõjutamisega elektriliste signaalide

abil. Mõnedes küsimustes, sealhulgas elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile ja polüaniliini erijuhtivuse temperatuurisõltuvus, erinesid esmaste katsete tulemused kirjanduses leiduvast infost, mistõttu oli tarvis teha põhjalikumaid uuringuid.

Magistritöö eesmärgi saavutamiseks töötati läbi erialane kirjandus ja viidi läbi palju katseid. Katseliselt uuriti elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile, polüaniliini erijuhtivust ja selle sõltuvust temperatuurist, vahelduvvoolu sagedusest ja mehhaanilisest pingest, polüaniliinitableti impedantsi ja elektrilise impulsi kuju muutumist pinge rakendamisel tabletile.

Käesolev magistritöö koosneb viiest peatükist. Esimeses peatükis antakse ülevaade asjassepuutuvast kirjandusest, selgitades, kuidas paiknevad käesolevas töös uuritud küsimused kudede kasvatamisega seotud teadmiste kogumis. Polüaniliinil on ka mitmeid teisi (potentsiaalseid) rakendusi, seetõttu antakse polüaniliini parema kirjeldamise eesmärgil lisaks otseselt käesoleva töö eesmärgiga seotud kirjandusele lühike ülevaade ka teistest polüaniliini kasutusvaldkondadest. Polüaniliini elektriliste omadustega seotud kirjandust käsitletakse parema loetavuse huvides vastavate teemade juures eraldi, mitte esimeses peatükis. Töö teises peatükis kirjeldatakse töö käigus kasutatud olulisemaid lähteaineid ja seadmeid. Käsitletakse ainult põhilisi töövahendeid, jättes abistavad seadmed ja lähteained kõrvale.

Polüaniliini kasutamiseks või uurimiseks tuleb see esmalt saada. Käesoleva töö tegemisel eelistati polüaniliini sünteesida – sellele keskendubki töö kolmas peatükk. Kirjeldatakse polüaniliini sünteesimist, eraldi käsitletakse elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile. Neljandas peatükis käsitletakse polüaniliini elektrilisi omadusi. Kirjeldatakse polüaniliini erijuhtivuse määramist ja selle sõltuvust vahelduvpinge sagedusest, temperatuurist ja mehhaanilisest pingest. Lisaks räägitakse polüaniliini impedantsi uurimisest ja elektrilise impulsi kuju muutumise pingesõltuvusest. Käsitletakse meetodit polüaniliini töötlemiseks alalisvooluga, mis toob kaasa pöördumatud struktuuralsed muutused.

Viiendas ja viimases peatükis võetakse töö tulemused kokku ja arutletakse nende üle ning antakse vastus eelnevalt püstitatud küsimustele seoses polüaniliini kasutatavusega eluskoe kasvualustes.

1. Ülevaade kirjandusest

Järgnevalt antakse ülevaade käesoleva magistritöö temaatikaga seotud kirjandusest. Kõigepealt vaadatakse kirjandust, mis on seotud töö peamise eesmärgiga ehk polüaniliini kasutatavusega eluskoe kasvualuste valmistamiseks. Seejärel käsitletakse polüaniliini struktuuri, polümerisatsioonireaktsiooni etappe, elektrilisi omadusi ja juhtivusmehhanismi puudutavat materjali. Lõpuks antakse ülevaade polüaniliini teistest kasutusvaldkondadest ja potentsiaalsetest rakendustest, mis samuti võivad käesoleva töö tulemustest kasu lõigata.

Kirjanduse otsimisel kasutati andmebaase SciFinder Scholar, ScienceDirect, ESTER, EBSCO andmebaasi MEDLINE, Google otsingumootorit, kirjandust otsiti ka Tartu Ülikooli Raamatukogu raamaturiulite vahel jalutades. Kasutati suurt hulka erinevaid märksõnu seoses eluskoe kasvualustega, polüaniliiniga, polüaniliini elektriliste omadustega.

1.1 Polüaniliini kasutatavus eluskoe kasvualustes

Imetajate rakud käituvad *in vivo* vastavalt bioloogilistele signaalidele, mis tulevad rakku ümbritsevast keskkonnast, seega peavad ka materjalid, mida kasutatakse inimkeha tervendamisel, tekitama vastavaid signaale, et suunata rakke käituma soovitud viisil [2]. Vajalike signaalide tekitamiseks ja edasiandmiseks peab aga esmalt valmistama sobiva materjali – kasvualuse. Eluskoe kasvualuste valmistamiseks võib kasutada nii looduslikke kui sünteetilisi polümeere ja nende segusid. Sünteetilised polümeerid on paremate mehhaaniliste omadustega [3], odavamad, ühtlasema kvaliteediga ja mitmeti usaldusväärsemad kui looduslikud polümeerid. Teiselt poolt on looduslikele polümeeridele omane biosobivus ja biolagunevus, mis on eluskoe kasvualuste puhul vältimatult vajalikud omadused.

Looduslike ja sünteetiliste polümeeride komposiit võimaldab ületada mitmeid puudusi, mis neil eraldiseisvalt on, tagades üheaegselt nii vajaliku biosobivuse kui füüsikalised ja keemilised omadused [4]. On leitud, et polüaniliin on sobiv polümeer rakkude kasvu toetamiseks [5] ja sobib seega põhimõtteliselt sünteetilise polümeerina kasvualust moodustava materjali koostisesse. Näiteks on uuritud polüaniliini ja tšitosani komposiitmaterjali [6]. On näidatud, et polüaniliin on biosobiv nii oma juhtivas [7] kui mittejuhtivas vormis, kusjuures kinnitust on leidnud ka HCl-s sünteesitud polüaniliini biosobivus [8]. Elektrit juhtivate polümeeride seas on polüaniliini ja selle komposiitmaterjale kudede kasvatamisega seoses esile toodud varemgi. Biosobivate elektroaktiivsete materjalide

kasutamine võimaldab uurida elektriliste signaalidega stimuleerimise mõju rakkude kasvamisele ja eluskoe tervenemisele [9].

On arvatud, et polüaniliin võib olla tsütotoksiline (toksiline rakkude jaoks). Põhjalikumad uuringud on siiski näidanud, et see tuleneb polüaniliinis leiduvatest lisanditest, mitte polüaniliinist endast. Tsütotoksilisust on sel juhul võimalik täiendava puhastamisega oluliselt vähendada [10].

Looduslik rakuväline keskkond on nanostruktuuriga, kusjuures rakud tunnetavad neid ümbritseva keskkonna pinnavormidest tulenevaid erisusi just nanoskaala tasemel [11], seetõttu peaksid ka kasvualused olema nanostruktuuriga. Sobiva meetodina polümeeridest nanostruktuursete materjalide saamiseks on esile kerkinud elektroketruse meetod [12]. Elektroketruse meetodil võib saada polümeerkiude läbimõõduga 3 nm kuni 5 µm ja isegi üle selle [13], kusjuures meetod on rakendatav nii looduslike kui sünteetiliste polümeeride ja nende segude puhul. Olles ühelt poolt väga hoolikalt kontrollitud ülesehitusega, mis tagab optimaalse poorsuse ja pooride seotuse üksteisega, peab eluskoe kasvualus olema teiselt poolt ka mehhaaniliselt stabiilne, et pakkuda rakkudele kaitset välismõjude eest [14].

Lõpuks tuleb kasvualuste valmistamisel arvestada veel sellega, et kasvualused võivad küll mõjutada paljusid rakkude kasvamise aspekte, kuid rakud ise muutuvad kasvamise käigus üksteise jaoks osaks rakuvälisest keskkonnast ja lõppkokkuvõttes mõjutavad teineteise kasvu ja arengut [15]. Kasvualusele kontrollitud tingimustesse kasvama pandavate rakkude saamiseks on tavapärane meetod nende eraldamine patsiendilt [16].

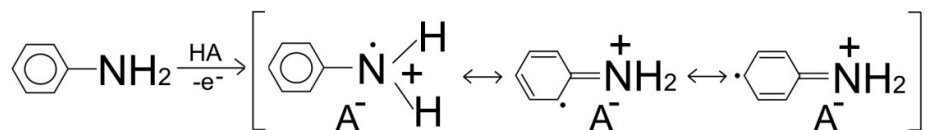
Kirjanduse põhjal võib seega järeldada, et polüaniliin on põhimõtteliselt sobiv kasutamiseks elektrijuhtivust tagava sünteetilise polümeerina eluskoe kasvualustes.

1.2 Aniliini polümerisatsioon ja polüaniliini struktuur

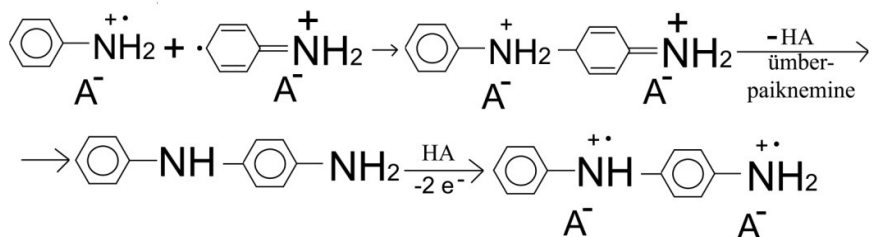
Polüaniliin esineb kolmes erinevas mittejuhtivas vormis: leukoemeraldiin, emeraldiin ja pernigraniliin [17]. Dopeeritud, elektrit juhtivat polüaniliini vormi nimetatakse emeraldiinsoolaks. Aniliini polümerisatsioonireaktsiooni etapid aniliini keemilisel polümerisatsioonil ammonium persulfaadi abil ning polüaniliini erinevate vormide struktuurid on toodud järgnevalt esitatud skeemidel [18].

Polümerisatsioonireaktsiooni etapid:

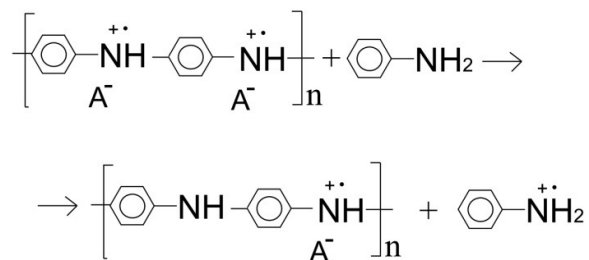
1) Aniliini monomeeri oksüdeerumine.



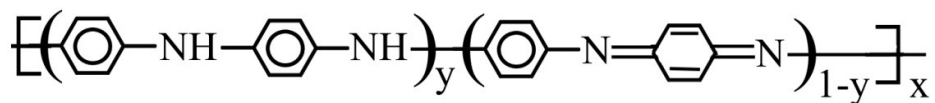
2) N- ja para-radikaal katioonide paardumine ja ahela kasvamine, pernigraniliini soola tekkimine.



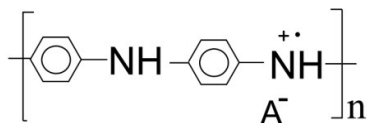
3) Redutseerumine lahuses oleva aniliini mõjul.



Polüaniliini erinevate vormide struktuur on toodud joonistel 1 ja 2.



Joonis 1. Polüaniliini aluselised vormid: $y=1$ (leukoemeraldiin), $y=0.5$ (emeraldiin), $y=0$ (pernigraniliin).



Joonis 2. Emeraldiinsool. A tähistab dopandi aatomit või molekuli.

Polüaniliini võib sünteesida keemiliselt nii nõrkade kui tugevate oksüdeerijate abil [19] või elektrokeemiliselt. Elektrokeemilise sünteesi eeliseks on hea kontroll polümerisatsiooni üle [20], mis on eriti oluline kilede valmistamisel, tagades kontrolli kile paksuse ja morfoloogia üle [21]. Käesoleva töö teostamisel sünteesiti polüaniliin keemilisel meetodil, mis on odavam ja lihtsam kui elektrokeemiline sünteesimine ning millel ei ole käesoleva töö kontekstis viimasega võrreldes puudusi.

Polüaniliini sünteesimiseks vajaliku happelise keskkonna võib luua väga erinevate hapete abil. Lisaks käesolevas töös kasutatud HCl-le on kasutatud näiteks väävelhapet [22] ja dikarboksüülhappeid [23]. Aniliini polümerisatsiooni mõjutamiseks on kasutatud mitmeid erinevaid meetodeid. Näiteks on leitud, etioonvedeliku juuresolek võib oluliselt mõjutada aniliini polümerisatsiooni kiirust [24, 25].

Käesoleva töö jaoks on eriti olulised polüaniliini elektrit juhtiva vormi (emeraldiiinsoola) struktuur ja aniliini polümerisatsiooni etapid, mida läbi viidud katsete analüüsimisel hiljem kasutatakse.

1.3 Polüaniliini elektrijuhtivuse mehhanism.

Polüaniliini saab muuta elektrit juhtivaks dopeerimise läbi – sisuliselt tähendab see elektronaktseptori või elektrondonori viimist polümeeriahelasse [26]. On kindlaks tehtud, et polüaniliini juhtivuses osalevateks laengukandjateks on polümeeri selgroo delokaliseerunud π -elektronid [27].

On arvatud, et enamik polümeeride elektrilisi omadusi on suuresti määratud keemilise struktuuri poolt ja on suhteliselt sõltumatud materjali mikrostruktuurist [28]. Üheks juhtivust mõjutavaks struktuuralseks omaduseks on molekulaarne orienteeritus – polümeeri juhtivust võib mõningatel juhtudel venitamise märgatavalt suurendada [29].

Polüaniliini juhtivusmehhanismi võib kirjeldada erinevate teooriate abil olenevalt vaadeldavast temperatuurivahemikust. Laengu ülekanne polüaniliinis on seega keerukas ja ei ole olemas ühtset teooriat selle täielikuks kirjeldamiseks. On leitud, et kõrgematel temperatuuridel (just kõrgemad temperatuurid on olulised käesoleva töö kontekstis) domineerivad just otseselt temperatuuri mõjul aktiveeruvad juhtivusmehhanismid [30], sealhulgas järgib polüaniliini juhtivus päris hästi elektronhüppe teooriat (*Mott's variable range hopping*) [31, 32]. Matemaatiliselt avaldub erijuhtivus elektronhüppe teooria järgi kujul

$$\sigma(T) = \sigma_0 * \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/(n+1)} \right],$$

kus σ_0 on erijuhtivus toatemperatuuril, T_0 Mott'i karakteristik temperatuur, T temperatuur, mille jaoks erijuhtivust leiame ning n on laengu ülekande dimensionaalsus ($n=3$) [33]. Mott'i karakteristikku temperatuuri on võimalik leida funktsiooni $\ln(\sigma) = f(T^{-1/4})$ graafiku tõusust [34].

Elektronhüppe teooria põhiidee on järgmine. Just nagu laengukandjaid võib genereerida, ergastades elektrone termiliselt üle keelutsooni valentstsoonist juhtivustsooni, nii on võimalik ka laengukandjate liikumine temperatuuri mõjul ergastatud seisundis ühest kindlast asukohast teise. Sellise juhtivusmehhanismi töötamiseks peab elektron hüppama üle energiabarjääri, selleks peab ta aga omakorda omandama piisava termilise energia [35].

1.4 Polüaniliini kasutatavus teistes valdkondades

Polüaniliini elektri juhtivus on tugevalt seotud keskkonnaga, millesse ta on asetatud. Näiteks gaasikeskkonda asetatud polüaniliinist valmistatud kile takistus sõltub polümeeri ja gaasimolekulide vahelisest vastasmõjust [36]. Sellest tulenevalt on polüaniliinist valmistatud kiled kasutatavad sensormaterjalidena, näiteks õhuniiskuse [37], CO [38], ammoniaagi [39, 40], vesinikperoksiidi [41] määramiseks, uuritud on kasutatavust H_2 sensorina [42]. Nii polüaniliin [43] kui selle komposiitmaterjal epoksüüdvaiguga sobivad terase korrosioonivastaseks katteks [44, 45]. Uuritud on polüaniliini kasutatavust superkondensaatorites suure mahtuvusega elektroodina [46] ja elektroodide kattena [47].

Polüaniliini on kasutatud mitmete komposiitmaterjalide koostises koos oksiididega (Co_3O_4 [48], Fe_3O_4 [49]), metallidega (plaatina [50], hõbe [51]), teiste polümeeridega,

(polüakrülonitriil [52], poliüuretaan [53] ja polüstüreen [54]), mitmete orgaaniliste ainetega (sulfoonhapped [55]), valmistatud on polüaniliini komposiitmaterjale ka aluminosilikaatidest [56]. Polüaniliini komposiitmaterjalidel võib leida kõige erinevamaid omadusi, näiteks elektromagnetväljas FeCl_3 juuresolekul sünteesitud polüaniliini ja raua komposiitmaterjalil on leitud ferromagneetilisi omadusi [57]. Elektromagnetväljas ja SmCl_3 juuresolekul sünteesitud polüaniliini elektrijuhtivus sõltub aga Sm^{3+} magneetumusest ja kontsentratsioonist [58]. Komposiitmaterjalide erijuhtivused on võrreldes puhta polüaniliiniga madalad, näiteks polüaniliin/ TiO_2 puhul suurusjärgus 10^{-3} S/cm [59] ja polüaniliin/epoksüüdvaik puhul vahemikus 10^{-9} kuni 10^{-5} S/cm [60] olenevalt polüaniliini kontsentratsioonist, kusjuures on leitud, et eksisteerib mingi maksimaalne polüaniliini kontsentratsioon, mille suurendamisel juhtivus enam praktiliselt ei parane [61]. Polüaniliini komposiitmaterjalide juhtivust võib mõningatel juhtudel tõsta karastamisega [62]. Polüaniliini ja epoksüüdvaigu elastsusomadused ei sõltunud oluliselt polüaniliini kontsentratsioonist, kui see jäi massi järgi alla 7% [63].

2. Kasutatud lähteained ja seadmed

2.1 Kasutatud lähteained

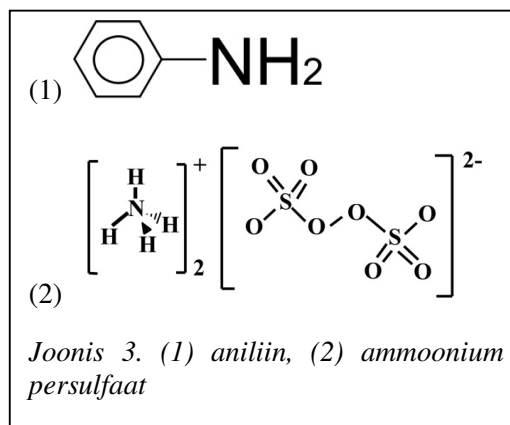
(1) **Aniliini** (99%, Aldrich) kasutati peamise lähteainena polüaniliini sünteesimisel.

(2) **Ammoonium persulfaat** (98%, Aldrich) on vabade radikaalide initsiaator ja väga tugev oksüdeerija, seda kasutati aniliini polümeriseerimisel.

(3) **HCl-i (37%)** kasutati happelise

polümerisatsioonikeskkonna loomiseks ja polüaniliini dopeerimiseks.

(4) **Metanooli ja atsetooni** kasutati polüaniliini polümerisatsioonijärgseks puhastamiseks filtreerimise käigus.



2.2 Kasutatud seadmed

(1) **Ultralühilaine generaatorit YB4-30**

(joonis 4) kasutati elektromagnetvälja tekitamiseks eesmärgiga uurida kõrgsagedusliku elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile.

(2) **Vaakumpumpa** kasutati polüaniliini vaakumfiltrimiseks.

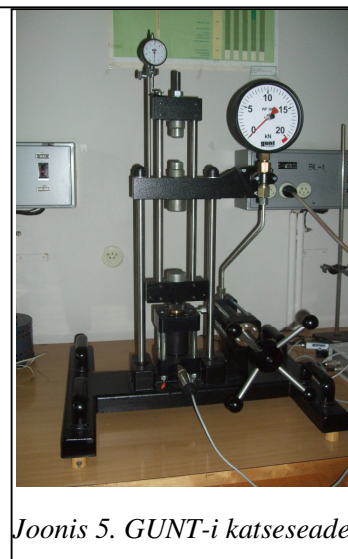
(3) **GUNT-i katseseadet WP 300** (joonis 5) kasutati polüaniliinipulbrist tablettide pressimiseks ning polüaniliini erijuhtivuse ja mehhaanilise pinge sõltuvuse uurimiseks.

(4) **Elektronmikroskoobi** abil uuriti elektromagnetväljas ja ilma selle rakendamiseta sünteesitud polüaniliini, saadud andmeid kasutati selleks, et analüüsida elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile.

(5) **Vahelduvvoolugeneraatorit Г6-27** ja **alalisvoolugeneraatorit BC4-12** (joonis 6) kasutati polüaniliinitableti elektriliste omaduste uurimise käigus vastavalt alalis- ja vahelduvvoolu (-pinge) tekitamiseks.



Joonis 4. Ultralühilaine generaator.



Joonis 5. GUNT-i katseseade.



Joonis 6. Vahelduvvoolugeneraator (vasakul) ja alalisvoolugeneraator (paremal).

(7) **Ostsillograafe C1-93 ja C1-83** (joonis 7) kasutati sillaskeemi osana eritakistuse määramisel erinevatel tingimustel, samuti impedantsi uurimise käigus.

(8) **Ampermeetrit 3525 (1986), voltmeetreid III4300 ja III4313 ning takistussalvesid** kasutati elektriskeemi komponentidena polüaniliinitableti erijuhtivuse uurimiseks erinevatel tingimustel, **multimeetrit M-830 B** kasutati skeemi ja selle osade korrasoleku kontrollimiseks.

(9) **Ahju ja trafot** kasutati polüaniliini erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse uurimisel soovitud temperatuuri saavutamiseks.

(10) **Optilist mikroskoopi** (joonis 7) kasutati polüaniliini ja sellest valmistatud tablettide uurimiseks.



Joonis 7. Ostsillograaf (vasakul) ja optiline mikroskoop (paremal).

3. Polüaniliini sünteesimine

3.1 Polümerisatsiooni läbiviimine

Polüaniliin sünteesiti jäävannis temperatuuril 0-5 °C (joonis 8). Selleks lahustati aniliin 1 M HCl-s (tekib aniliin hüdrokloriid). Saadud lahus jahutati jäävannis 0 °C lähedale. Jäävannis temperatuurini ligikaudu temperatuurini 0 °C jahutatud ammoonium persulfaadi vesilahus lisati aeglaselt aniliin hüdrokloriidi lahusele. Kasutati aniliini ja ammoonium persulfaadi molaarset suhet vahemikus 1:1 kuni 1:1.2. Eelmises peatükis toodud reaktsioonivõrranditest nähtub, et tegelikult peaks ideaalsel juhul 4 mooli aniliiniga reageerima 5 mooli ammoonium persulfaati ehk vastav suhe peaks olema 1:1.25. Sellist molaarset suhet ei kasutatud, sest polümerisatsiooni viimases etapis peab lahuses leiduv aniliini liig redutseerima pernigraniliini soola emeraldiinsoolaks. Molaarse suhte 1:1.25 korral ei lähe reaktsioon lõpuni ja reaktsioonisaadusel on pärast kuivamist näha ammoonium persulfaadi jäägid (joonis 9), lisaks on saadava polüaniliini elektrijuhtivus sel juhul halvem.



Joonis 8. Polümerisatsiooni-reaktsiooni läbiviimine.

Aniliini polümerisatsioon on eksotermiline reaktsioon, mis toatemperatuuril kulgeb lõpuni 10-15 minutiga, 0 °C lähedal aga enam kui tund aega. Jäävannis kulgeb reaktsioon piisavalt aeglaselt ning hoolimata reaktsiooni eksotermilisusest on võimalik hoida reaktsioonisegu temperatuuri ühtlaselt vahemikus 0-5 °C.

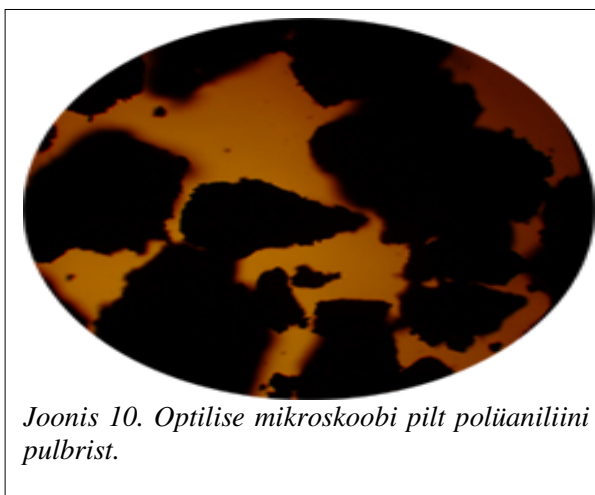
Sünteesi õnnestumist ja lõpunikulgemise ulatust saab hinnata visuaalselt. Aniliini jääkide olemasolu on lihtne hinnata polümerisatsioonilahusele koguneva õlise kihi järgi (joonis 9). Väljapesemata ammoonium persulfaadi jäägid on nähtavad valgete laikudena.

Saadud polüaniliin filtreeriti vaakumpumba abil ning pesti hoolikalt atsetooni ja metanooliga. Pestud ja filtreeritud polüaniliin jäeti tõmbekappi kuivama. Kuivanud kristallid purustati uhmris ühtlaseks peeneks pulbriks.



Polüaniliini juhtiv vorm (emeraldiinsool) on tumerohelise värvusega, samas kui tema aluseline mittejuhtiv vorm on sinine. Pulbrilises vormis tunduvad mõlemad esmapilgul musta puruna, nende eristamiseks võib tõmmata väikse tüki polüaniliiniga paberile õhukese kihi – see kiht on väga selgelt kas tumeroheline või tumesinine.

Polüaniliini keemilise polümerisatsiooni saagised kõiguvad suures vahemikus, näiteks 0 °C juures ammoonium persulfaadi abil võivad saagised kõikuda 60%-st [64] kuni enam kui 90%-ni.



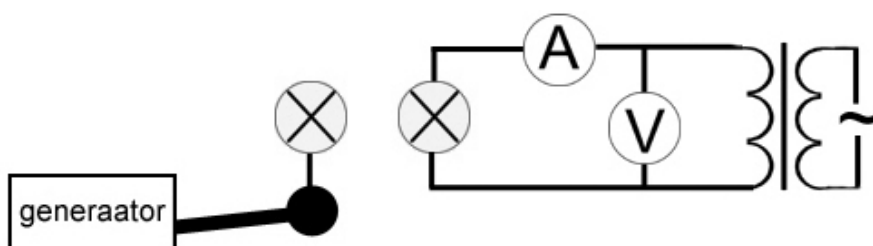
3.2 Kõrgsagedusliku elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile

Hindamaks kõrgsagedusliku elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile määrati esmalt rakendatava elektromagnetvälja võimsuse pindtihedus. Uuriti elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsiooni kiirusele ja tekkivate osakeste suurusele. Saadud tulemusi analüüsiti teoreetiliselt, lähtudes eespool kirjeldatud polümerisatsioonietappidest. Järgnevalt kirjeldatakse kasutatud elektromagnetvälja pindtiheduse määramist ja elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile täpsemalt.

Rakendatava elektromagnetvälja iseloomustamine

Katsete läbiviimisel kasutati elektromagnetvälja tekitamiseks ultralühilaine generaatorit väljundvõimsusega 30 (9) W, mis töötab sagedusel 40.68 (2%) MHz [65]. Seadme passis toodud väljundvõimsuse määramatus on väga suur, seetõttu määrati vastav väljundvõimsus ka

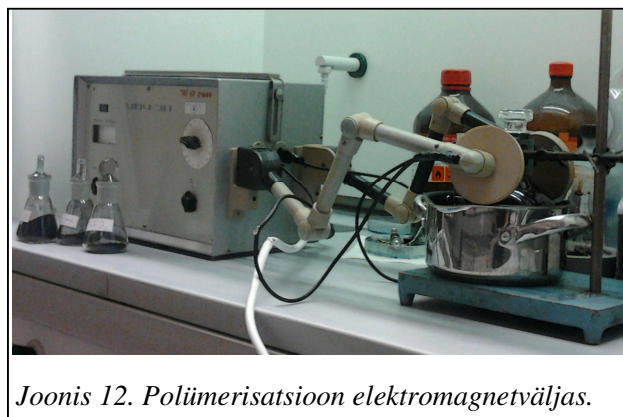
katseliselt, kasutades võrdlusmeetodit (joonis 11). Generaatori käppade vahele ja nendega paralleelselt asetati kaks ümmargust vaskplaati, mis ühendati 25 W pirniga. Teine 25 W pirn ühendati trafoga. Generaatori sisselülitamisel süttib esimene lamp, teine lamp reguleeritakse esimesega sama heledaks trafo abil, kusjuures mõõdetakse pinget ja voolutugevust teise lambi puhul. Elektrivälja võimsuse pindtihedus kõikus vahemikus $430 - 690 \text{ W/m}^2$. Arvestades käppade mõõtmetega kõikus seega käppade vahele asetatud reaktsioonilahuse poolt maksimaalselt saadav võimsus vahemikus $9.4 - 14.6 \text{ W}$.



Joonis 11. Elektromagnetvälja võimsuse pindtiheduse määramine.

Elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile

Hindamaks elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile valmistati kõigepealt ette lähteained – mõõdeti sobiv kogus aniliini, valmistati 1 M HCl lahused ja ammoonium persulfaadi vesilahus. Lähteained jagati võrdseteks kogusteks ja nende abil viidi polümerisatsioon läbi esiteks ilma elektromagnetvälja rakendamata,



Joonis 12. Polümerisatsioon elektromagnetväljas.

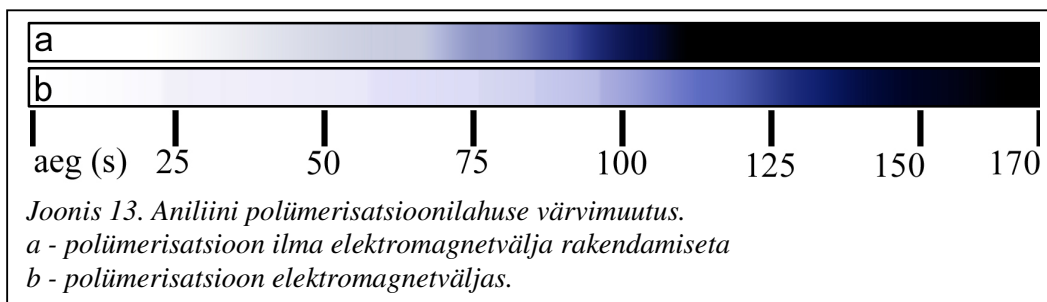
seejärel elektromagnetväljas (joonis 12). Reaktsioonianum, milles polümerisatsioon läbi viidi, asetati elektromagnetvälja generaatori käppade vahele. Reaktsiooni käiku filmiti. Aniliini polümerisatsiooni eri etappidel on lahuse värvus erinev, muutudes läbipaistvast siniseks ja seejärel mustaks, mistõttu on polümerisatsiooni kulgemine visuaalselt hästi jälgitav. Aniliini keemilise polümerisatsiooni vaheetapis tekivad pernigraniliini sool (polüaniliini täielikult oksüdeerunud vorm) annab lahusele sinise värvuse. Lahuses oleva aniliini mõjul redutseerub pernigraniliini sool mustaks või mustjasrohelisteks emeraldiinsoolaks. Seega on võimalik visuaalselt hinnata mitte ainult polümerisatsiooni käiku üldiselt, vaid ka iga reaktsiooni etapi kulgemise kiirust eraldi.

Varasemad uuringud elektromagnetvälja mõju kohta aniliini polümerisatsioonile on andnud käesoleva magistritöö tegemise käigus läbi viidud katsetega osaliselt kokkulangevaid, osaliselt aga vastuolus olevaid tulemusi. Järgnevalt on toodud lühike ülevaade peamistest kirjanduses leiduvatest järeldustest elektromagnetvälja mõju kohta aniliini polümerisatsioonile, neid järeldusi on võrreldud läbi viidud katsete tulemustega.

Varasemalt on leitud, et elektromagnetväljas sünteesitud polüaniliini erijuhtivus on 1.85 korda suurem kui samadel tingimustel ilma elektromagnetvälja rakendamiseta sünteesitud polüaniliinil [66]. Käesoleva tööga seotud katsete tulemused annavad kinnitust sellele, et elektromagnetväljas sünteesitud polüaniliin on paremate juhtivusomadustega kui ilma elektromagnetvälja rakendamiseta sünteesitud polüaniliin. Samas selgus, et kui mõlemal viisil valmistatud polüaniliinist pressida tabletid, siis nende tablettide erijuhtivus on olenemata polüaniliini sünteesimise viisist sama suur.

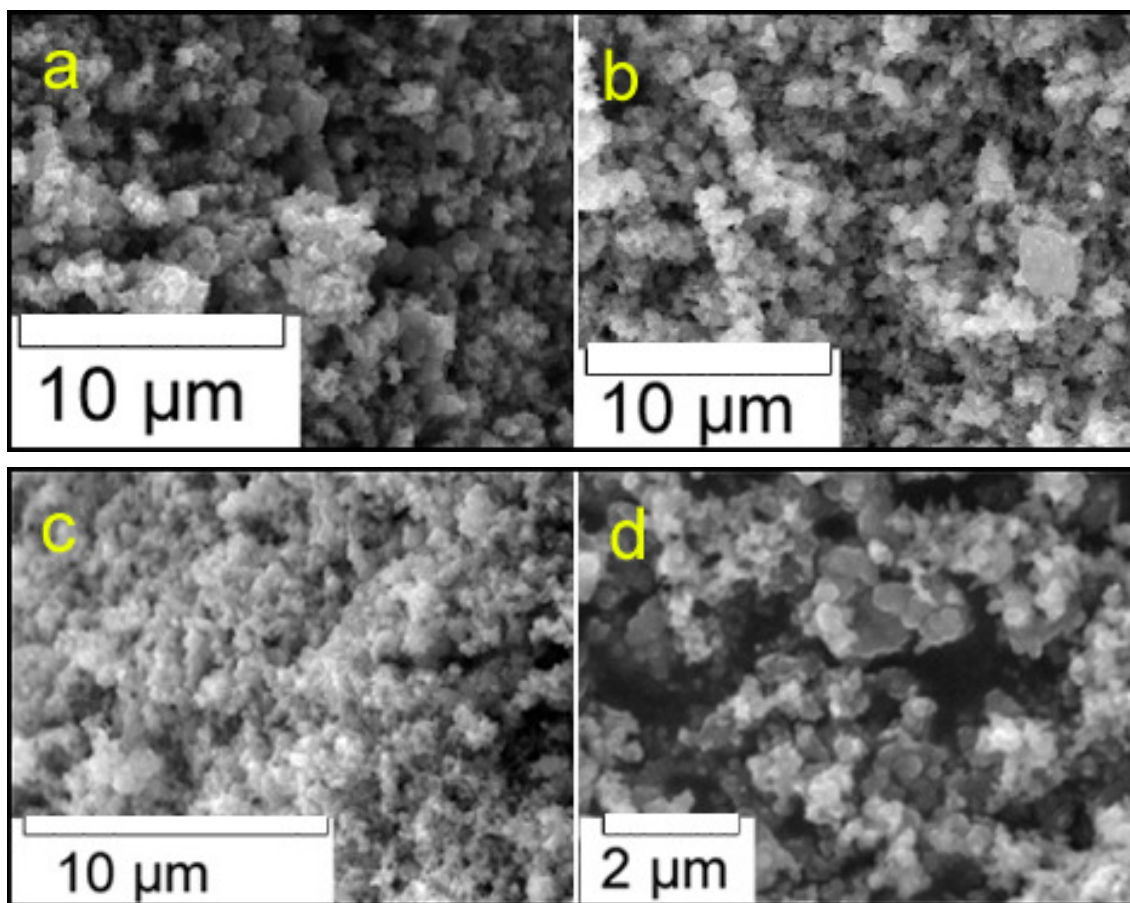
Kasutades elektromagneti abil tekitatud välja on leitud, et mida tugevamat elektromagnetvälja rakendada, seda kiiremini toimub polümerisatsioon, kuna suureneb vabade radikaalide kontsentratsioon lahuses igal ajahetkel [67], kusjuures elektromagnetväljal on aniliini polümerisatsioonile reaktsioonilahuses leiduvaid osakesi orienteeriv mõju [68]. Käesoleva magistritöö tegemise käigus läbi viidud katsed näitasid vastupidiselt nimetatud kirjanduse andmetele, et kõrgsageduslik elektromagnetväli võib aniliini polümerisatsiooni hoopis aeglustada.

Joonisel 13 on näidatud polümerisatsioonilahuse värvi muutumine 170 sekundi jooksul alates lähteainete kokkusegamisest. Joonisel toodud skeem on koostatud toatemperatuuril läbi viidud polümerisatsioonist tehtud filmi alusel. Eelnevalt ettevalmistatud lähteainete lahused valati üksteise järel kiiresti reaktsioonireaktorisse, milleks oli läbipaistev klaaskolb. Reaktsioonisegu segati viie sekundi jooksul, seejärel suleti kolb kaanega. Joonisel toodud ajateljel on alghetkeks 0 sekundit võetud viimase lähteaine (ammoonium persulfaadi vesilahus) valamine kolbi. Esimesel juhul (joonis 13, a) viidi polümerisatsioon läbi ilma elektromagnetvälja rakendamata, seejärel korraldati sama elektromagnetväljas (joonis 13, b).



On näha, et kõrgsageduslik elektromagnetväli aeglustab pernigraniliini soola (sinine) tekkimist. Samal ajal on näha, et tumesiniste alade pikkuste erinevus on väike võrreldes erinevusega polümerisatsioonilahuse valgest siniseks muutumise aegades. Sellest võib järeldada, et polümerisatsiooni kiirust limiteerivaks etapiks on pernigraniliini soola tekkimine. Lugesdes kirjanduses toodud andmed selle kohta, et elektromagnetväli suurendab vabade radikaalide kontsentratsiooni lahuses igal ajahetkel, õigeks, on näha, et elektromagnetväli kiirendab polümerisatsiooni esimest etappi ehk monomeeri oksüdeerumist, aeglustades teist etappi ehk pernigraniliini soola tekkimist. Elektromagnetväljas sünteesitud polümeeriosakesed peaksid seega olema tunduvalt väiksemad kui ilma elektromagnetvälja rakendamiseta sünteesitud PANI osakesed, kuna teise reaktsioonietapi lähteaine on igal hetkel vabalt saadaval, kogu teises etapis tekkiv pernigraniliin redutseerub aga lahuses oleva aniliini mõjul suhteliselt kiiresti. Toodud selgituse kontrollimiseks uuriti sünteesitud polümeeriosakeste suurust.

Nii elektromagnetväljas kui ilma selleta sünteesitud polüaniliini osakesi uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil. Joonisel 14 on toodud SEM pildid ilma elektromagnetvälja rakendamiseta (a ja b) ning elektromagnetväljas (c ja d) sünteesitud polüaniliinist.



Joonis 14. SEM pildid polüaniliinist (a ja b) ja elektromagnetväljas sünteesitud polüaniliinist (c ja d).

Jooniselt on näha, et osakesed on küllaltki ühtlase läbimõõduga. Polüaniliini osakese läbimõõduks määrati SEM piltide alusel ligikaudu $0.9\ \mu\text{m}$ (polümerisatsioon ilma elektromagnetväljata) ning $0.3\ \mu\text{m}$ (polümerisatsioon elektromagnetväljas). Seega on elektromagnetväljas sünteesitud polümeeriosakesed ligikaudu kolm korda väiksemad, mis annab kinnitust sellele, et reaktsiooni kiirust limiteerivaks reaktsioonietapiks on pernigraniliini soola tekkimine.

Seega kõrgsageduslik elektromagnetväli aeglustab aniliini polümerisatsiooni tervikuna, kusjuures tekkivad osakesed on ligikaudu kolm korda väiksemad kui ilma elektromagnetvälja rakendamiseta läbiviidud sünteesi korral.

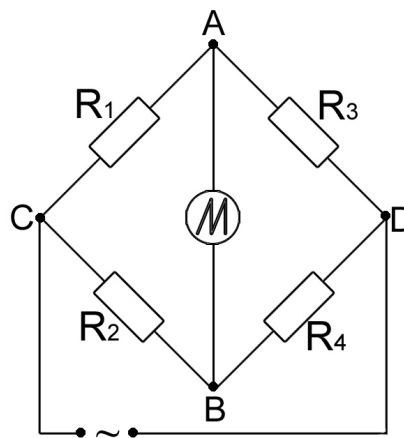
4. Polüaniliini elektrilised omadused

Elektriliste omaduste täpne kirjeldamine on oluline polüaniliini kasutamiseks võimalikes rakendustes. Näiteks selleks, et kasutada polüaniliini elektrit juhtiva polümeerina rakkude kasvualuste tegemiseks valmistatavates polümeerisegudes, tuleb täpselt tunda nii polüaniliini elektrilisi omadusi kui nende dünaamikat. Uurides elektriliste signaalide mõju rakkude kasvule, peab otsustama näiteks seda, millist sagedust ja pinget rakendada, selleks aga tuleb hästi tunda vastava elektrit juhtiva polümeeri, antud juhul polüaniliini, elektrilisi omadusi.

Järgnevalt kirjeldatakse polüaniliini elektriliste omaduste uurimiseks läbi viidud katseid ja analüüsitakse nende tulemusi. Uuriti polüaniliini erijuhtivust ja selle sõltuvust tableti pressimisel rakendatud jõust, vahelduvpinge sagedusest, temperatuurist, mehhaanilisest pingest, määrati impulsi kuju ja kirjeldati meetodit polüaniliinitableti töötlemiseks alalisvooluga ning vaadeldi impedantsi sõltuvust vahelduvvoolu sagedusest.

4.1 Erijuhtivus

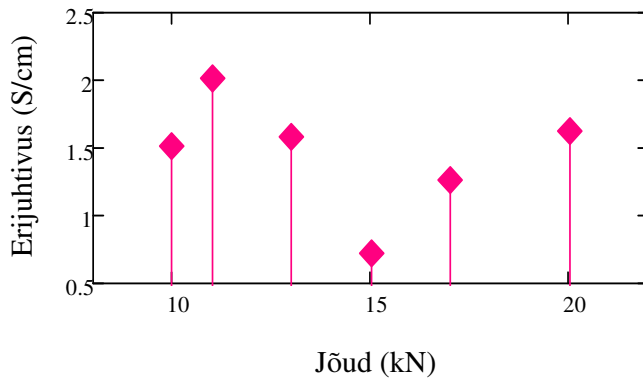
Polüaniliini erijuhtivuse määramiseks valmistati esmalt polüaniliinipulbrist tabletid. Selleks kaaluti 0.15 g pulbrit, mida pressiti joonisel 5 näidatud GUNT-i katseseadmega 7 mm läbimõõduga tabletivormis kokku jõuga 10 kN 10 sekundi vältel. Väiksemate jõudude kasutamisel ei püsinud tabletid korralikult koos, vaid pudenesid suhteliselt kergesti laiali, nende pind oli ebatasasem ja nende elektriliste omaduste uurimine sellest tulenevalt raskendatud.



Joonis 15. Erijuhtivuse määramiseks kasutatud sillaskeem.

Saadud tableti takistuse mõõtmiseks koostati Wheatstone'i sillaskeem (joonis 15). Joonisel tähistavad R_1 ja R_2 takistussalvesid, millel valiti vastava tableti takistusega samas suurusjärgus olev takistus. R_3 -ga on tähistatud elektroodide vahele asetatud polüaniliinitablett. R_4 tähistab takistussalve, mille takistust muutes reguleeriti ostsillograafi abil punktide A ja B vaheline pinge minimaalseks. Punktide C ja D vahele rakendati vahelduvpinge 9 V sagedusega 400 Hz. Polüaniliinitablettide erijuhtivus jäi vahemikku 1-3 S/cm.

Hindamaks seda, kuivõrd tableti pressimisel rakendatav jõud mõjutab leitavat eritakistust, pressiti tablette, rakendades 10 sekundi jooksul jõudu vastavalt 10, 11, 13, 15, 17 ja 20 kN. Joonisel 17 on toodud polüaniliinitableti erijuhtivuse sõltuvus tableti pressimisel rakendatud jõust.

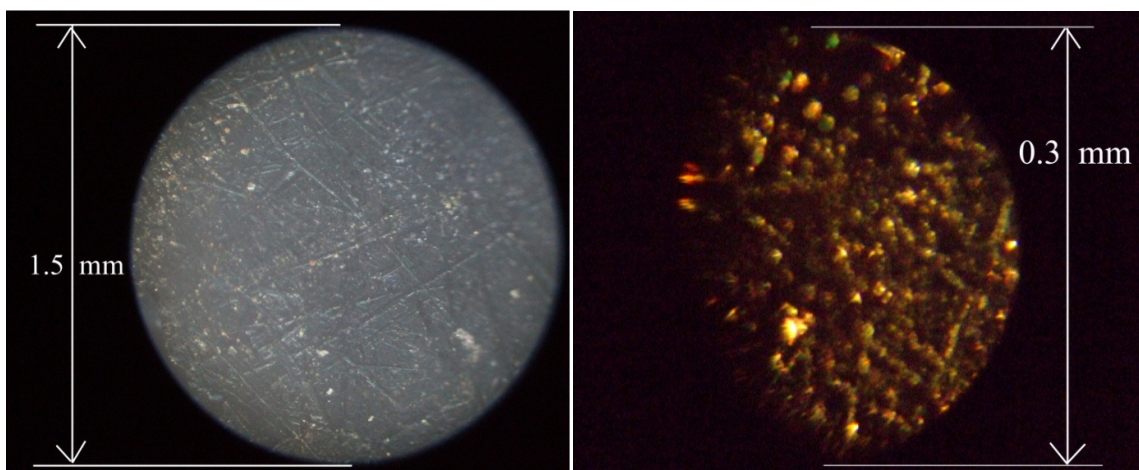


Joonis 17. Polüaniliinitableti erijuhtivuse sõltuvus tableti pressimisel rakendatud jõust.

Jooniselt on näha, et erineva jõuga pressitud tablettide erijuhtivus muutub suhteliselt suvaliselt – üldist trendi pressimisel rakendatud jõu ja erijuhtivuse vahel ei esine. See tuleneb ilmselt tablettide erinevast kvaliteedist – tableti pind ei olnud ideaalselt sile. Eriti just jõuga 15 kN pressitud tabletid olid ebatasase pinnaga – nende keskmine eritakistus on joonisel ära märgitud just selleks, et oleks võimalik hinnata pinnadefektide mõju tableti erijuhtivusele.

Eeltoodust võib järeldada, et eritakistus ei sõltu tableti valmistamisel rakendatavast jõust vahemikus 10 – 20 kN. Erijuhtivuse kõikumine tuleneb tableti pinnadefektidest, eelkõige tableti servadest eraldunud väikestest tükikestest. Muidugi ei olnud ka elektroodiga kontaktis olev tableti pind ideaalselt sile, kuid see asjaolu mõjutab kõiki tablette samaväärselt.

Joonisel 16 on toodud optilise mikroskoobi pildid polüaniliinitabletist. On näha, et tableti pind on küllaltki sile ja ühtlane, kusjuures pildid on hämmastavalt sarnased joonisel 14 toodud SEM piltidega.



Joonis 16. Optilise mikroskoobi pildid polüaniliinitabletist.

Hinnati ka elektromagnetväljas ja ilma selle rakendamiseta sünteesitud polüaniliini ja vastavate tablettide erijuhtivuste erinevust. Polüaniliini pulbri takistust mõõdeti, täites klaasist toru pulbriga (ilma seda kokku pressimata). Toru otstele kinnitati elektroodid ja mõõdeti polümeerisamba takistust. Selline meetod on väga ebatäpne ja vastavaid mõõtmisi ei saa kasutada polüaniliini erijuhtivuse arvutamiseks. Samas võimaldab selline lihtne meetod suhteliselt kiiresti ja lihtsalt hinnata seda, kas ja kui palju on elektromagnetväljas sünteesitud polüaniliini erijuhtivus suurem ilma elektromagnetvälja rakendamiseta sünteesitud polüaniliini puhul. Mõõdetav takistus kõikus oluliselt, samas andsid arvutused elektromagnetväljas sünteesitud polüaniliini jaoks 1.4 – 2 korda suurema erijuhtivuse kui ilma elektromagnetvälja rakendamiseta sünteesitud polüaniliini puhul. Seega elektromagnetväljas sünteesitud polüaniliini erijuhtivus on suurem kui ilma elektromagnetvälja rakendamiseta sünteesitud polüaniliini erijuhtivus.

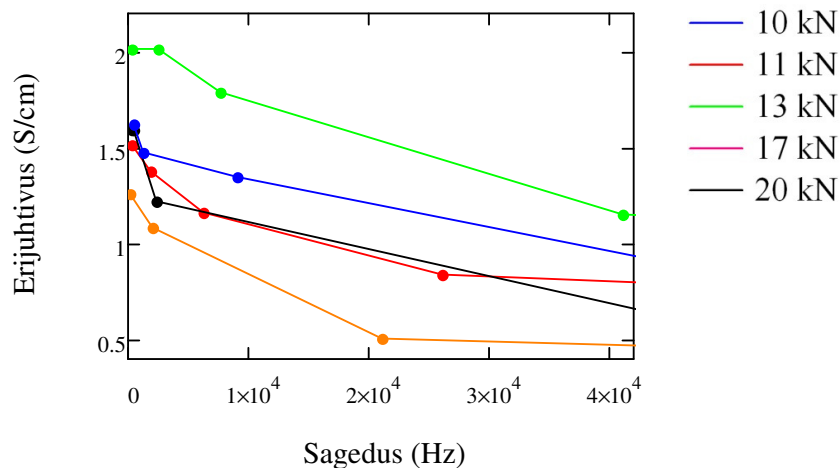
Uuriti ka seda, kuidas elektromagnetväljas ja ilma selle rakendamiseta sünteesitud polüaniliini erijuhtivus muutub polümeeripulbri tabletiks pressimise tulemusena. Selgus, et pärast tableti pressimist on erineval viisil valmistatud polüaniliinist tablettide erijuhtivus sama suur. Põhjus on lihtne – enne pressimist saavad väiksemad polümeeriosakesed paikneda tihedamalt, nendevaheline kontaktpind on suurem. Pressides pulbrit suure jõuga kokku see erinevus kaob ja vastavad erijuhtivused ühtlustuvad.

Kokkuvõttes võib öelda, et parema kvaliteediga tablettide saamiseks tuleb tableti pressimisel rakendada jõudu vähemalt 10 kN. Jõuga vahemikus 10 – 20 kN pressitud tablettide jaoks

määratud erijuhtivus ei sõltu tableti pressimisel rakendatud jõust. Elektromagnetväljas sünteesitud polüaniliini erijuhtivus on suurem kui ilma elektromagnetvälja rakendamiseta sünteesitud polüaniliini erijuhtivus, kuid see erinevus kaob pulbri kokkupressimisel. Polüaniliini erijuhtivus jäi vahemikku 1-3 S/cm.

4.2 Erijuhtivuse sõltuvus vahelduvpinge sagedusest

Polüaniliinitableti erijuhtivuse sõltuvust vahelduvpingest uuriti sagedustel vahemikus 10 Hz – 10^6 Hz. Joonisel 18 toodud graafikul on näidatud erineva jõuga pressitud polüaniliinitablettide erijuhtivuse sõltuvus vahelduvpinge sagedusest. On näha, et sageduse kasvades erijuhtivus langeb. Samasugust tendentsi on tähele pandud ka polüaniliini komposiitmaterjalide puhul [69].



Joonis 18. Erijuhtivuse sõltuvus vahelduvpinge sagedusest.

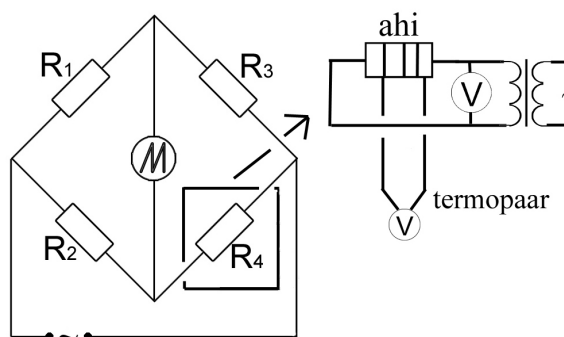
Seega tuleb polüaniliini kasutamisel elektriijuhtivust tagava polümeerina erinevates rakendustes arvestada vahelduvpinge sageduse valikul erijuhtivuse märgatava langemisega. Hinnates seda, millist sagedust kasutada rakkude kasvamise mõjutamiseks, tuleb arvestada lisaks erijuhtivuse sõltuvusele vahelduvpinge sagedusest ka andmetega impulsi kuju muutumise ja impedantsi kohta.

4.3 Erijuhtivuse sõltuvus temperatuurist

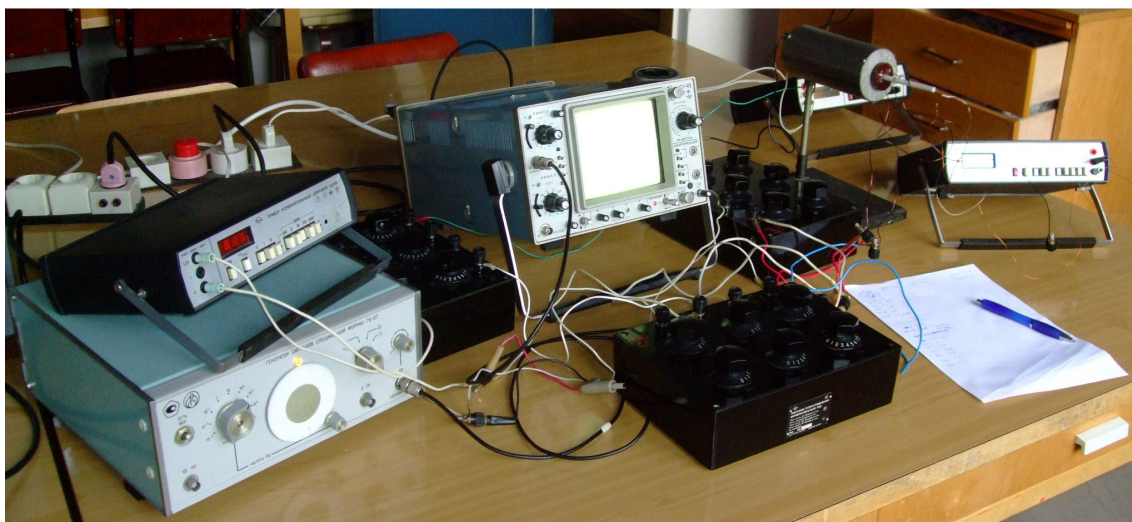
Polüaniliini erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse uurimine on oluline mitmel põhjusel. Esiteks on erinevate rakenduste töötemperatuur erinev. Teiseks võivad kuumutamisel toimuda aine struktuuralsed muutused, kuumutamine võib aga olla oluliseks osaks materjali eeltöötlusel mingi rakenduse jaoks, näiteks rakkude kasvualuste valmistamisel. Käesoleva alapunkti eesmärgiks on ühelt poolt polüaniliini erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse kirjeldamine. Teiselt poolt tuleb välja selgitada, kas ja millisel temperatuuril tekivad struktuuralsed muutused, kuna need võivad oluliselt mõjutada eluskoe kasvualuste toimimist.

On näidatud, et juba väga väike kogus polüaniliinis absorbeerunud vett võib väga oluliselt mõjutada selle elektrilisi omadusi [70]. Ka käesoleva töö tegemisel ilmnas, et õhuniiskuse muutumine mõjutab märgatavalt polüaniliini erijuhtivust. On väidetud, et juhtivusomaduste muutumine ligikaudu temperatuurini 100 °C on suurel määral seotud niiskuse eraldumisega, struktuuraltsetest muutustest põhjustatud elektrijuhtivuse langemine algab aga alles temperatuurist 115 °C [71].

Erijuhtivuse temperatuurisõltuvus määrati vahelduvpinge sagedusel 430 Hz. Selleks koostati analoogne skeem erijuhtivuse määramisel kasutatud skeemiga selle erisusega, et uuritav polüaniliinitablett asetati termopaariga varustatud ahju (joonised 19 ja 20), mille temperatuuri reguleeriti trafo abil. Temperatuuri jälgiti pidevalt termopaari abil, mille üks ots paigutati ahju, teist otsa hoiti toatemperatuuril.

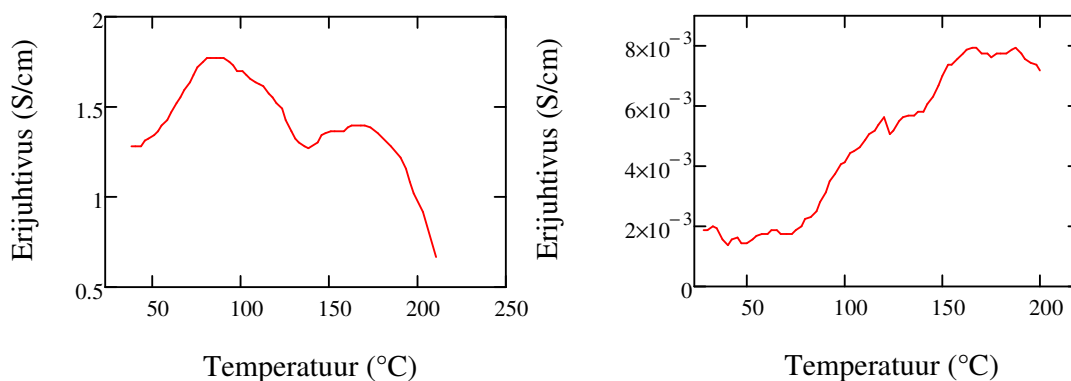


Joonis 19. Erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse määramise skeem.



Joonis 20. Polüaniliini erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse määramine.

Kuumutamisel saadavad erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse graafikud võivad olla omapärased kõrge temperatuuri mõjul tekkivate struktuursete muutuste tõttu. Need kuumutamisest põhjustatud muutused sõltuvad suurel määral dopandist (antud juhul Cl⁻) ja neid ei saa üle kanda mõne teise ainega dopeeritud polüaniliinidele. Iga rakenduse jaoks tuleb leida sobiv dopant selliselt, et temperatuurist tulenevat struktuuri pöördumatut muutumist ei toimuks (kui see pole just kuumutamise eesmärgiks). Joonisel 21 on esitatud polüaniliini kuumutamisel saadud erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse graafikuid.

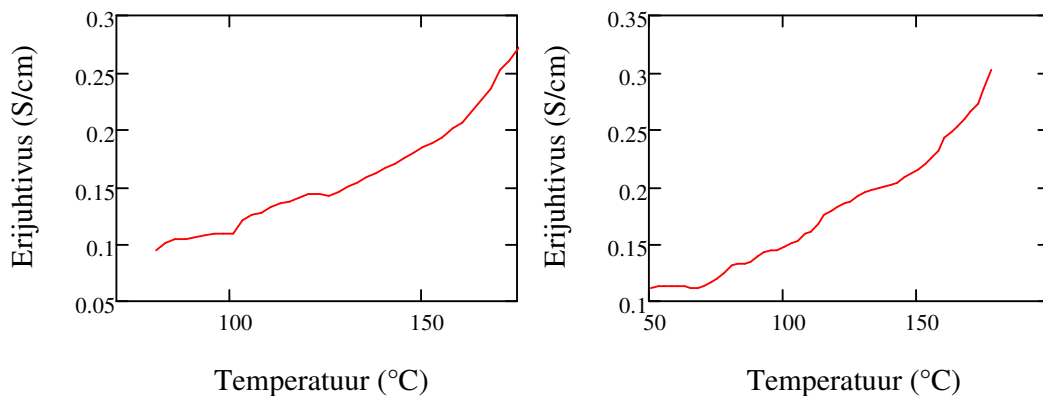


Joonis 21. Polüaniliini erijuhtivuse sõltuvus temperatuurist esmakordsel (vasakul) ja korduval (paremal) kuumutamisel.

Jooniselt on näha, et pooljuhile iseloomulikult kasvab erijuhtivus kuni temperatuurini ligikaudu 80 °C nii esmakordsel kui korduval kuumutamisel. Seejärel hakkavad toimuma

strukturaalsed muutused – esimene suur erijuhtivuse langemine on seotud niiskuse eraldumisega ning dopandi eraldumisega pinnakihist. Edasisel kuumutamisel hakkab dopant eralduma juba tableti sisekihtidest ja erijuhtivus langeb taas hüppeliselt. Ka visuaalselt on näha klooriaurude eraldumist. Korduval kuumutamisel ei ole näha erijuhtivuse hüppelist langust nii madalal temperatuuril kui esmakordsel kuumutamisel – dopant on suurel määral juba eraldunud. Esmakordne kuumutamine katkestati enne dopandi täielikku eraldumist, mistõttu tekib kõrgemal temperatuuril taas erijuhtivuse hüppeline langus.

Jahtumisel selliseid strukturealseid muutusi polüaniliinitabletis ei toimu, mistõttu jahtumisgraafikud annavad parema ettekujutuse polüaniliini eritakistuse temperatuurisõltuvusest (joonis 22).



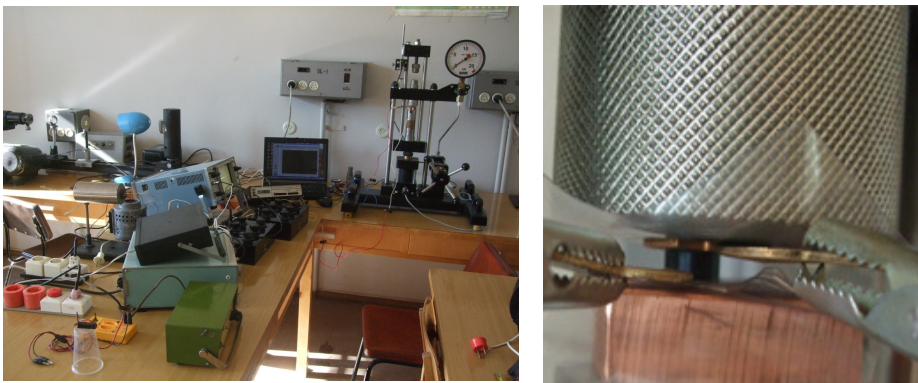
Joonis 22. Polüaniliini erijuhtivuse temperatuurisõltuvus jahutamisel.

Võib öelda, et polüaniliin on oma erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse poolest küllaltki tüüpiline pooljuht. Iga konkreetse rakenduse puhul tuleb vaadata, millist temperatuuri peab materjal kannatama, vastavalt sellele tuleb valida sobiv dopant nii, et kuumutamisel ei tekiks strukturealseid muutusi. Eluskudede kasvualuste puhul ei ole kõrgete temperatuuride rakendamine mõeldav, kuna seda ei kannataks kasvavad rakud. Samas võib kuumutamine olla vajalik kasvualuste eeltöötamise käigus – sel juhul tuleb arvestada, et strukturealsete muudatuste ärahoidmiseks peab vähemalt polüaniliin hüdrokloriidi puhul jääma temperatuur alla 80 °C.

4.4 Erijuhtivuse sõltuvus mehhaanilisest pingest

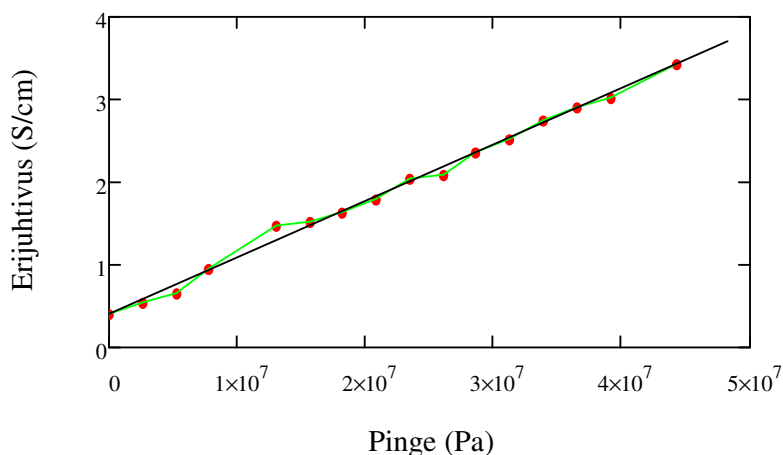
Mehhaanilised pinged on kahtlemata üheks rakkude kasvu mõjutavaks teguriks [72], samas on nende arenguks vajalike mehhaaniliste omaduste saavutamine kasvualuste puhul endiselt väljakutseks [73]. Polüaniliini erijuhtivus sõltub väga tugevalt mehhaanilisest pingest, mistõttu selle kasutamisel tuleb arvestada, et juba väiksed muutused mehhaanilises pinges tekitavad suuri erijuhtivuse muutusi. Väga suurte pingete korral on leitud, et tableti juhtivus kasvab kuni pingeni ligikaudu 70 MPa ja hakkab seejärel vähenema [74]. Eluskoe kasvualuste puhul on olulised üksnes väiksemad pinged, mistõttu väga suurte pingete mõju polüaniliinitableti erijuhtivusele ei uuritud.

Polüaniliini erijuhtivuse sõltuvus tabletis tekitatud mehhaanilisest pingest määrati analoogiliselt erijuhtivuse temperatuurisõltuvuse määramisel kasutatud skeemiga selle erisusega, et ahi koos trafoga asendati GUNT-i kuni 20 kN jõu rakendamist võimaldava katseseadmega (joonis 23).



Joonis 23. Erijuhtivuse ja mehhaanilise pinge sõltuvuse määramise skeem (vasakul) ja tablett pressi vahel lähivaates (paremal).

Erijuhtivuse määramiseks kasutati vahelduvvoolu sagedusega 430 Hz. Uuritav tablett asetati pressi vahele ja suruti väga aeglaselt kokku. Mõõdeti tableti takistust, rakendatavat jõudu ja tableti kõrguse vähenemist. Tableti kõrgus vähenes ühtlaselt kokku 0.4 mm võrra pinge kasvades vahemikus 0 - 44 MPa. Katsete läbiviimisel valiti tablettide hulgast välja algselt väiksema erijuhtivusega (suure elektritakistusega) tabletid, sest väiksed muutused erijuhtivuses on sel juhul paremini jälgitavad.



Joonis 24. Polüaniliini erijuhtivuse sõltuvus mehhaanilisest pingest.

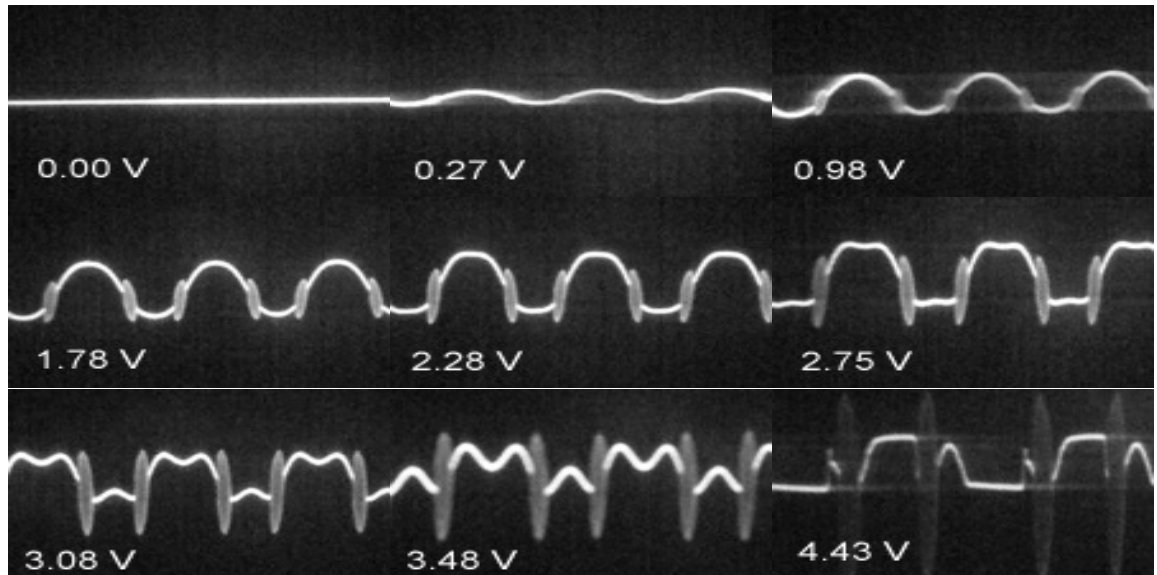
Jooniselt 24 on näha, et erijuhtivuse sõltuvus mehhaanilisest pingest on praktiliselt lineaarne. Lineaarse regressiooni meetodil määrati vastava sõltuvuse matemaatiliseks avaldiseks $\sigma = 0.413 + 6.814 \cdot 10^{-8} \delta$, kus σ tähistab erijuhtivust (S/cm) ja δ pinget (Pa). Joonisel on punasega tähistatud mõõtmistulemuste alusel arvutatud punktid, rohelisega nende vahele tõmmatud joon, must sirge on lineaarse regressiooni meetodil leitud vastav sirge. Nii selge lineaarne sõltuvus pinge ja erijuhtivuse vahel võimaldab polüaniliinitableti kasutamist tensoandurina.

4.5 Impulsi kuju muutumine

Polüaniliini kasutamisel juhtiva polümeerina on vaja otsustada seda, millist elektrilist pinget mingi konkreetse rakenduse puhul kasutada. Selle otsustuse tegemisel on kasulik teada seda, kuidas muutub elektrilise impulsi kuju polüaniliini läbides. Lisaks annab impulsi kuju muutumine olulist informatsiooni aine juhtivusmehhanismi kohta. Järgnevalt on kirjeldatud, kuidas uuriti vahelduvpinge impulsi kuju muutumist polüaniliinitableti puhul.

Impulsi kuju uurimiseks kasutati erijuhtivuse määramiseks kasutatuga analoogilist elektriskeemi (joonis 15). Vahelduvpinge tekitamiseks kasutati vahelduvvoolu generaatorit, mis tekitab sinusoidaalse voolu. Ostsillograafi abil uuriti impulsi kuju sõltuvust polüaniliinitabletile rakendatud pingest. Impulsi kuju muutumist uuriti erinevatel sagedustel, leides, et impulsi kuju ei sõltu kasutatava vahelduvpinge sagedusest vahemikus $10 - 10^6$ Hz. Joonisel 25 on näidatud, kuidas muutub impulsi kuju pinge kasvades. Joonise koostamisel

aluseks olnud pildid tehti katsetest, mille läbiviimisel kasutati vahelduvpinget sagedusega 430 Hz.



Joonis 25. Impulsi kuju sõltuvus vahelduvpinge suurusest.

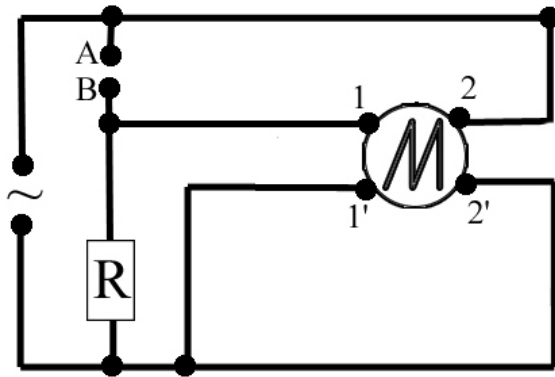
Jooniselt on näha, et mida suuremaks läheb rakendatav pinge, seda enam määratakse generaatorist tulev sinusoidaalne impulss laiali, tekivad väiksed läbilöögid, mis pinge kasvades üha süvenevad. See on seletatav punktis 1.3 kirjeldatud polüaniliini elektrijuhtivuse mehhanismiga.

Kokkuvõttes võib öelda, et polüaniliini juhtivust mingis konkreetses rakenduses on lihtsam kirjeldada, kui rakendatavad pinged on madalad (alla 1 V), kuid lõplik otsus sobiva pinge kohta tuleb teha ikkagi vastavalt vajadusele iga konkreetse juhu jaoks eraldi. Eluskoe kasvualuste elektriliste signaalidega mõjutamise uurimisel tuleb rakendatava pinge kohta otsuse tegemisel arvestada samaaegselt ka impedantsi uuringutest saadud andmetega ja erijuhtivuse sõltuvusega vahelduvpinge sagedusest.

4.6 Impedantsi uurimine

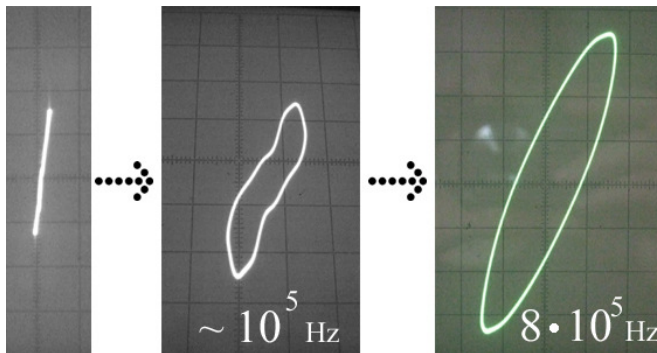
Vajadus polüaniliini impedantsi uurimise järele tuleneb sellest, et eluskoe puhul on juba suhteliselt väikeste vahelduvvoolu sageduste korral eristatav elektritakistuse mahtuvuslik osa. Käesolevas peatükis uuritakse seda, millistel sagedustel on märgata takistuse mahtuvusliku osa olemasolu polüaniliini puhul.

Polüaniliini impedantsi uuriti joonisel 26 toodud skeemi abil. Punktid A ja B tähistavad elektroode, mille vahele kinnitati polüaniliinitablett. Ostsilloograafi y-telje sisend on tähistatud punktidega 1 ja 1', x-telje sisend punktidega 2 ja 2'. Katsete käigus kasutati sinusoidaalset vahelduvvoolu, eelmises peatükis kirjeldatust lähtudes reguleeriti impedantsi uurimiseks generaatori väljundpinge vahemikku 0.5 – 1 V.



Joonis 26. Impedantsi uurimiseks kasutatud elektriskeem.

Uuriti, kas ja millistel sagedustel on polüaniliinitableti puhul näha takistuse mahtuvusliku osa olemasolu (joonis 27). Katsete käigus kasutati vahelduvvoolu sagedusega alates 10 Hz kuni 10^6 Hz. On näha, et takistuse mahtuvuslik osa hakkab tekkima alates sagedusest suurusjärgus 10^5 Hz ja muutub selgelt eristatavaks alates sagedusest $8 \cdot 10^5$ Hz.



Joonis 27. Impedantsi uurimine erinevatel sagedustel.

Leidmaks impedantsi matemaatilist avaldist, on vaja teha täiendavaid uuringuid, et välja selgitada sobiv ekvivalentskeem. See ei ole lihtne, kuna erinevatele rakendatavatele pingetele vastavad erinevad ekvivalentskeemid [75]. On selge, et sagedusel 10^5 Hz on takistuse mahtuvuslik osa küll olemas, kuid selle ekvivalentskeem (ja seega matemaatiline

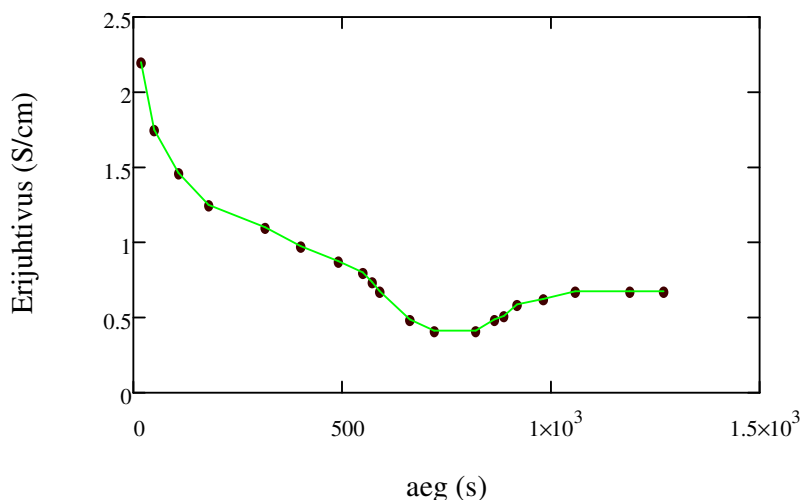
kirjeldamine) oleks väga keerukas, mõistlik oleks uurida impedantsi sagedustel alates $8 \cdot 10^5$ Hz.

Eelnevalt on juba mainitud, et eluskudede puhul on juba väikeste vahelduvpinge sageduste juures märgata takistuse mahtuvusliku osa olemasolu. Samas eluskoe puhul suureneb sageduse kasvades takistuse mahtuvuslik osa, summaarne impedants aga väheneb. Polüaniliini puhul aga summaarne impedants sageduse kasvades suureneb. Varasemad uuringud sigadelt võetud kudede erijuhtivuse kohta erinevatel sagedustel [76] näitavad, et peaks olema võimalik sellise sageduse leidmine, mille korral eluskoe ja polüaniliini erijuhtivused on võrdsed.

4.7 Polüaniliini töötlemine alalisvooluga

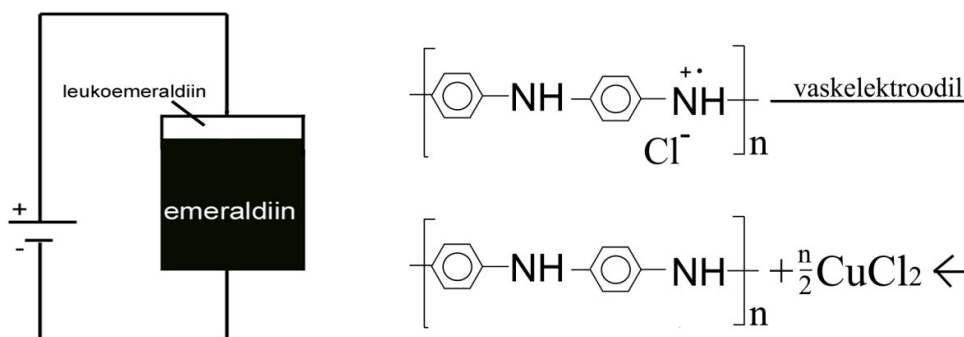
Polüaniliini elektriliste omaduste uurimise käigus ilmnes, et lastes polüaniliinitabletist läbi alalisvoolu, hakkab selle erijuhtivus kiiresti langema. Samas läksid tablett ja elektroodid, kuhu vahele tablett oli paigutatud, kuumaks, mis oleks pidanud viima hoopis tableti takistuse vähenemiseni. Käesoleva töö teostamise käigus analüüsitud artiklites, kus räägitakse polüaniliini (komposiitide) uurimisest alalisvoolu abil, ei ole midagi sellist välja toodud. Midagi sellist ei ilmnenu ka vahelduvvoolu kasutamisel, seetõttu uuriti kirjeldatud nähtust lähemalt.

Alalisvoolu saamiseks kasutati alalisvoolugeneraatorit väljundpingega 9.4 V. Kasutati tableti erijuhtivuse määramiseks kasutatud elektriskeemi selle erisusega, et vahelduvvoolugeneraator asendati alalisvoolugeneraatoriga. Joonisel 28 on näidatud tableti erijuhtivuse muutumine ajas alalisvoolutöötamise käigus.



Joonis 28. Polüaniliini erijuhtivuse muutumine alalisvoolutöötamise käigus.

Joonisel 29 on kujutatud polüaniliinitabletiga alalisvoolutöötamise käigus toimuvat. Vooluallika pluss-klemmiga ühendatud vask elektroodiga kontaktis olevalt tabletipinnalt eralduva kloriidi arvel tekib elektroodi pinnale CuCl_2 , tableti pinnakihi asendub polüaniliini juhtiv vorm (emeraldiinsool) mittejuhtiva leukoemeraldiiniga, mistõttu kasvab tableti elektritakistus.

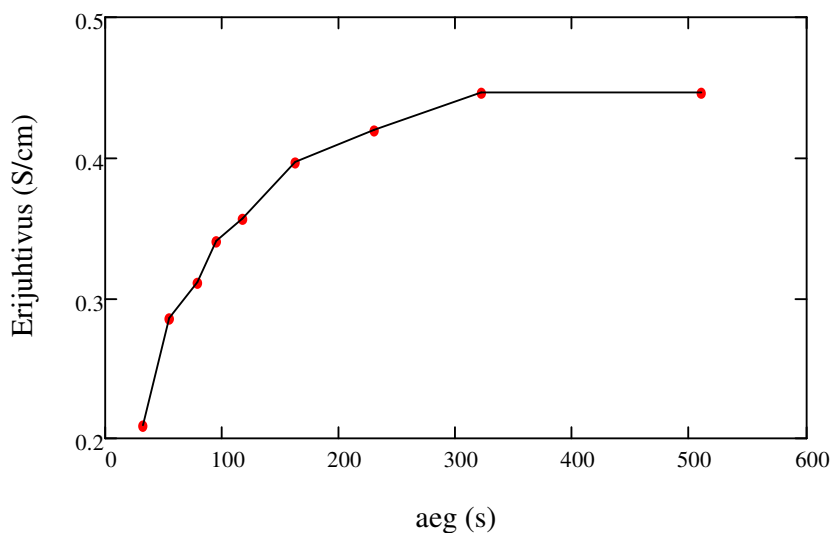


Joonis 29. Polüaniliinitableti töötlemine alalisvooluga.

Erijuhtivuse kiiret langemist oli erinevate katsete puhul näha esimese 7 - 12 minuti jooksul. Alalisvoolu sisselülitamisel hakkab erijuhtivus väga kiiresti langema. See langus aeglustub esiteks seepärast, et dopandi eraldumine aeglustub, kuna selle kontsentratsioon väheneb (eriti just pinnakihi), teiseks lähevad tablett ja elektroodid kuumaks, erijuhtivuse kasv

temperatuuri mõjul aga kompenseerib mingil määral dopandi eraldumisest tingitud erijuhtivuse langemist.

Joonisel 30 on näidatud, kuidas muutub erijuhtivus alalisvoolu rakendamisel tabletile, mida juba on alalisvooluga töödeldud.



Joonis 30. Erijuhtivuse muutumine ajas alalisvoolu rakendamisel alalisvooluga töödeldud tabletile.

Juba töödeldud tableti puhul on erijuhtivuse kasvamine ajas seotud tableti kuumenemisega. Täiendavat erijuhtivuse langust ei esine, mis viitab sellele, et alalisvooluga töötlemisel tekivad strukturealsed muutused üksnes tableti pinnakihis, mitte sisekihtides. Tuleb veel mainida, et mingist teisest materjalist elektroodide puhul ei pruugi tableti struktuur muutuda. Eluskoe kasvualuste uurimisel ei ole kirjeldatud strukturealsed muutused üldse head, mistõttu on otstarbekas rakendada vahelduvvoolu kasutamisel baseeruvaid uurimismeetodeid.

5. Tulemused ja arutlused

Tulemusi ja arutlusi käsitlevas peatükis vaadatakse esmalt üle katsete tulemused ja analüüsitakse erinevate katsete tulemuste seoseid. Arutletakse selle üle, kuidas kasutada töö tulemusi eluskoe kasvualuste valmistamisega ja rakkude kasvu uurimisega seotud küsimuste lahendamisel. Lõpuks antakse hinnang töö eesmärgi saavutamise ulatusele.

Uurides kõrgsagedusliku elektromagnetvälja mõju aniliini polümerisatsioonile selgusid vastuolud kirjanduses toodud andmetega – on väidetud, et elektromagnetväli kiirendab aniliini polümerisatsiooni. Ühelt poolt ei ole mingit põhjust nimetatud väidetes kahelda, teiselt poolt näitasid käesoleva töö tegemise käigus läbiviidud katsed hoopis vastupidist. Vastuolu põhjus seisneb ilmselt selles, et esmakordselt kasutati polümerisatsioonilahuse mõjutamiseks nii suure sagedusega (ligikaudu 40 MHz) elektromagnetvälja. Varasemad uuringud on läbi viidud peamiselt elektromagnetite abil ja tõenäoliselt ka tunduvalt madalamatel sagedustel – vastavas kirjanduses ei ole pahatihti kasutatud sagedusvahemikku üldse ära toodud. Läbiviidud katsete tulemusena selgitati välja, et kõrgsageduslik elektromagnetväli aeglustab aniliini polümerisatsiooni märgatavalt. Täpsemalt muutub aeglasemaks polümerisatsiooni teine etapp, pernigraniliini soola tekkimine. SEM piltidelt nähtub, et elektromagnetvälja rakendamine toob sellest tulenevalt kaasa tekkivate polümeeriosakeste mõõtmete vähenemise ligikaudu kolm korda. See võib oluliseks osutada eluskoe kasvualuste valmistamise kõige esimeses etapis, mille käigus polüaniliini osakesi modifitseeritakse keemiliselt ja töödeldakse erinevate füüsikaliste meetoditega.

Sünteesitud polüaniliini erijuhtivus jäi vahemikku 1-3 S/cm. Näidati, et polüaniliinitableti erijuhtivus ei sõltu tableti pressimisel rakendatud jõust vahemikus 10 – 20 kN. Määrati polüaniliini erijuhtivuse sõltuvus vahelduvpinge sagedusest vahemikus 10 – 10⁶ Hz. Leiti, et sageduse kasvades langeb erijuhtivus märgatavalt. See on seletatav kirjanduse ülevaates kirjeldatud polüaniliini juhtivusmehhanismiga – väga suurte sageduste korral muutub elektroni „hüppe“ tegemise tõenäosus väiksemaks.

Määrati polüaniliini erijuhtivuse temperatuurisõltuvus. Pooljuhile tüüpiliselt kasvab temperatuuri tõustes ka polüaniliini erijuhtivus. Seda kuni hetkeni, mil polüaniliinis adsorbeerunud vesi hakkab eralduma – vee eraldumine toob kaasa erijuhtivuse vähenemise. Polüaniliin hüdrokloriidi puhul algavad temperatuurivahemikus 100-120 °C pöördumatud struktuuralsed muutused – eraldub kloriid ja erijuhtivus langeb hüppeliselt. Tuleb meele

pidada, et mõne teise ainega dopeeritud polüaniliinile ei saa kirjeldatud erijuhtivuse temperatuurisõltuvust otseselt üle kanda. Samas üldised trendid (erijuhtivuse kasv temperatuuri mõjul, erijuhtivuse langemine veeauru eraldumisel ja struktuuriliste muutuste tekkimisel) peaksid olema samad dopandist olenemata.

Määrati polüaniliini erijuhtivuse sõltuvus mehhaanilisest pingest. See on eriti oluline, kuna rakkude kasv ja areng on suuresti määratud keskkonna, milles nad kasvavad, mehhaaniliste omaduste poolt. Vastava keskkonna muutmisega muutub automaatselt ka polüaniliini ümbritsev keskkond, sealhulgas talle rakenduv mehhaaniline pinge. Leiti, et kuni pingeni 44 MPa suureneb polüaniliini erijuhtivus lineaarselt. Seega on eluskoe kasvualuste disainimisel suhteliselt lihtne arvestada mehhaanilise pinge muutumisest tingitud erijuhtivuse muutumisega.

Uuriti seda, kuidas muutub elektrilise impulsi kuju vahelduvpinge rakendamisel polüaniliinitabletile. Katsete käigus kasutati sinusoidaalset vahelduvvoolugeneraatori väljundpinget. Leiti, et mida suuremat pinget rakendada, seda enam määratakse sinusoidaalne impulss laiali, tekivad justkui väikesed läbilöögid. See tuleneb juba eelnevalt kirjeldatud polüaniliini struktuurist ja juhtivusmehhanismist. Rakkude kasvu mõjutamisel elektriliste signaalidega tuleb sellega kindlasti arvestada, rakendatavad pinged võiksid jääda 0.25-0.5 V vahele.

Eluskudede puhul ilmneb juba väikestel vahelduvpinge sagedustel takistuse mahtuvusliku osa olemasolu. Uuriti polüaniliini impedantsi, et selgitada, kas ja millistel sagedustel käitub ta sarnaselt eluskoele. Leiti, et takistuse mahtuvuslikku osa on võimalik eristada alates sagedusest ligikaudu 10^5 Hz, selgelt on see eristatav aga alates sagedusest ligikaudu $8 \cdot 10^5$ Hz. Leiti, et peaks olema võimalik leida sagedus, millel eluskoe ja polüaniliini erijuhtivused on võrdsed.

Seega tuleb rakkude kasvamise elektrilise mõjutamise uurimisel arvestada rakendatava pinge valikul ühelt poolt sellega, et sageduse kasvades polüaniliini erijuhtivus väheneb, teiselt poolt aga sarnaneb polüaniliin impedantsi poolest eluskoega rohkem just suurematel sagedustel. Kõige madalam sagedusel 10^6 Hz saadud andmete alusel arvutatud erijuhtivus oli 0.01 S/cm. See on küll enam kui sada kord madalam kui polüaniliini erijuhtivus madalatel sagedustel, kuid võimaldab siiski uurida elektriliste signaalide mõju rakkude kasvule. Seega ei saa

kogutud andmete alusel üheselt öelda, millist vahelduvpinge sagedust eluskoe kasvualustele kasvama pandud rakkude uurimisel kasutada. Katsetada tuleb nii madalamate kui kõrgemate sagedustega.

Kirjeldati meetodit polüaniliini töötlemiseks alalisvooluga. Lastes vaskelektroodide vahele asetatud polüaniliinitabletist läbi alalisvoolu sadeneb alalisvoolugeneraatori pluss-klemmiga ühendatud elektroodile CuCl_2 ja polüaniliinitabletile tekib õhuke mittejuhtiva leukoemeraldiini kile. Rakkude uurimisel ei ole otstarbekas rakendada alalisvoolu, kuna see võib dopandi eraldumise tõttu rikkuda kasvualuse.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et käesoleva magistritöö eesmärk saavutati. Polüaniliini elektrilisi omadusi kirjeldati piisavas mahus, et oleks võimalik teha vajalikke otsuseid seoses elektriliste signaalide mõju uurimisega rakkude kasvamisele. Käesoleva töö tulemuste abil on võimalik selgitada rakkude elektrilise mõjutamise käigus toimuvaid protsesse eluskoe kasvualuste elektrit juhtivas osas - polüaniliinis.

Kokkuvõte

Eluskudede kehaväline kasvatamine on eelkõige vajalik viga saanud inimeste ja loomade abistamiseks, pakkudes võimalust siirdada neile laboratoorselt kasvatatud kudesid. Kudede kehaväliseks kasvatamiseks tuleb aga esmalt valmistada kasvualused vastava koe rakkude jaoks. Rakkude kasvu ja arengut on muuhulgas võimalik mõjutada elektriliste signaalide abil, selleks peab eluskoe kasvualus aga juhtima elektrit. Polüaniliin on biosobiv elektrit juhtiv sünteetiline polümeer, mida saab kasutada eluskoe kasvualuste valmistamiseks. Samas tuleb enne elektriliste signaalide poolt rakkude kasvule avaldatava mõju uurimise alustamist vastata mitmetele küsimustele. Muuhulgas tuleb otsustada, kas kasutada rakkude kasvu mõjutamiseks vahelduv- või alalisvoolu, millist pinget rakendada ja kui suurt sagedust vahelduvvoolu puhul kasutada. Käesoleva magistritöö peamiseks eesmärgiks on uurida polüaniliini elektrilisi omadusi ja vastata eluskoe kasvualustes polüaniliini kasutamisega seoses kerkivatele küsimustele.

Töö olulisemad tulemused:

- Kõrgesageduslik (40 MHz) elektromagnetväli aeglustab aniliini polümerisatsiooni, sealjuures on tekkivad polümeeriosakesed ligikaudu kolm korda väiksemate mõõtmetega kui ilma elektromagnetvälja rakendamiseta sünteesitud polümeeriosakesed.
- Määrati polüaniliini erijuhtivuse (suurusjärgus 1 S/cm) temperatuurisõltuvus. Kuumutamisel polüaniliini erijuhtivus pooljuhile tüüpiliselt kasvab. Veeauru eraldumine alates ~80 °C toob kaasa erijuhtivuse pöörduva vähenemise. Polüaniliin hüdrokloriidi puhul tekivad alates ~100 °C struktuuralsed muutused, mis viivad erijuhtivuse pöördumatu vähenemiseni. Sellest tulenevalt ei saa polüaniliini sisaldavaid kasvualuseid kõrgetel temperatuuridel töödelda.
- Leiti, et polüaniliini erijuhtivuse sõltuvus mehhaanilisest pingest on lineaarne vähemalt pingeni 44 MPa, mis võimaldab polüaniliini kasutamist tensoandurites.
- Rakkude kasvu mõjutamiseks elektriliste signaalide abil hinnati optimaalseks pingevahemikuks 0.25 – 0.5 V. Enam kui 1 V pinge rakendamisel muutub oluliselt elektrilise impulsi kuju.
- Määrati polüaniliini erijuhtivuse sõltuvus vahelduvpinge sagedusest vahemikus 10 – 10⁶ Hz. Sageduse kasvades väheneb erijuhtivus märgatavalt, langedes ~1 S/cm pealt kuni ~0.01 S/cm. Uuriti polüaniliini impedantsi ja leiti, et takistuse mahtuvuslikku osa

on selgelt märgata alates vahelduvpinge sagedusest $8 \cdot 10^5$ Hz, kusjuures summaarne impedants kasvab sageduse suurenedes. Rakkude mõjutamiseks sobiva sageduse määramiseks tuleb teha täiendavaid katseid. Peaks olema võimalik leida sagedus, mille korral eluskoe ja polüaniliini erijuhtivused on võrdsed.

- Kirjeldati meetodit polüaniliini töötlemiseks alalisvooluga. Leiti, et alalisvoolu abil on võimalik tekitada polüaniliinile õhuke leukoemeraldiini kiht.

Käesoleva magistritöö eesmärk saavutati. Polüaniliini elektrilisi omadusi kirjeldati piisavas mahus, et oleks võimalik teha vajalikke otsuseid seoses elektriliste signaalide mõju uurimisega rakkude kasvamisele. Käesoleva töö tulemuste abil on võimalik selgitada rakkude elektrilise mõjutamise käigus toimuvaid protsesse eluskoe kasvualuste elektrit juhtivas osas - polüaniliinis. Lähemas tulevikus on plaanis alustada polüaniliini kasutamist eluskoe kasvualuste valmistamiseks ning uurida elektriliste signaalide mõju rakkude kasvamisele.

Electrical properties of polyaniline – a study for tissue engineering applications

Kaido Siimon

Abstract

The aim of *ex vivo* tissue engineering is to aid people and animals who have been harmed, by providing the possibility of implanting them tissues grown in laboratories. For the purpose of growing tissue *ex vivo*, tissue engineering scaffolds must first be constructed for the cells of the tissue concerned. Growth and development of cells can be *inter alia* guided by using electrical signals. In order to be able to do that, tissue engineering scaffolds must have sufficient electrical conductivity. Polyaniline is a biocompatible intrinsically conductive synthetic polymer that can be used for constructing tissue engineering scaffolds. However, many questions must be answered before studying the effects of electrical signals on cell growth. Among other things, it must be decided whether to use alternating or direct current, and which voltage and frequency to use. The aim of this thesis is to study the electrical properties of polyaniline and answer questions which arise in relation to its usage in tissue engineering scaffolds.

Some of the most important results of this thesis are:

- High frequency (40 MHz) electromagnetic field decelerates the polymerization of aniline and causes a triple decrease in the dimensions of polymer particles.
- Temperature dependance of specific conductivity of polyaniline ($\sim 1 \text{ S/cm}$) was determined. Specific conductivity of polyaniline increases as the temperature rises. Starting from $\sim 80^\circ\text{C}$, the evaporation of water vapour causes a reversible decrease in specific conductivity. In case of polyaniline hydrochloride, starting from $\sim 100^\circ\text{C}$ structural changes appear, which leads to an irreversible decrease in specific conductivity. For these reasons, tissue engineering scaffolds containing polyaniline cannot be processed at high temperatures.
- It was determined that the dependence of specific conductivity of polyaniline upon mechanical stress is linear up to at least 44 MPa. This makes it possible to use polyaniline tablets as tension sensors.
- It was estimated that the optimal voltage range for electrical stimulation of cells is 0.25 – 0.5 V. Applying voltage over 1 V will considerably change the shape of the electrical impulse.

- The relationship between the specific conductivity of polyaniline and alternating current frequency was determined. As the frequency arises from 10 to 10^6 Hz, the specific conductivity of polyaniline will drop from ~ 1 S/cm to ~ 0.01 S/cm. The impedance of polyaniline was studied as well. It was found that capacitance resistance is clearly noticeable above $8 \cdot 10^5$ Hz. Additional experiments must be conducted to determine the frequency suitable for influencing cells.
- A method for processing polyaniline with direct current was described. It was found that applying direct current to polyaniline placed between copper electrodes will transform the surface layer of polyaniline from emeraldine salt to nonconductive leucoemeraldine.

The aim of this thesis has been fully accomplished. Polyaniline is usable in tissue engineering scaffolds as a polymer providing electrical conductivity, and its electrical properties have been described in sufficient detail, making it possible to start studying the effect of electrical signals on cell growth. Furthermore, the results of this thesis enable to analyze the underlying processes in the electrically conductive part of tissue engineering scaffolds – polyaniline.

Tänu sõnad

Töö autor tänab kõiki, kes aitasid kaasa käesoleva töö valmimisele. Eriti tänan töö juhendajat Raul Välbet, paljude kasulike nõuannetega abiks olnud Ants Lõhmust, Uno Mäeorgu ja kõiki sõbralikke inimesi nanostruktuuride füüsika laborist.

Töö teostamisel olid majanduslikult toeks Eesti Teadusfondi grantid ETF 8377, 8794, 9281, 8420, Euroopa Teadusfondi „Nanoparma“ projekt ja Eesti Nanotehnoloogiate Arenduskeskus.

- [1] V.P. Shastri, A. Lendlein. Engineering Materials for Regenerative Medicine. MRS Bulletin 35,8 (2010). www.mrs.org/bulletin
- [2] E. Engel, A. Michiardi, M. Navarro, D. Lacroix, J.A. Planell. Nanotechnology in regenerative medicine: the materials side. Trends in Biotechnology, 26, 1, 39-47 (2008).
- [3] I. Armentano, M. Dottori, E. Fortunati, S. Mattioli, J.M. Kenny. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering. A review. Polymer Degradation and Stability 95, 2126-2146 (2010).
- [4] S.P. Zhong, Y.Z. Zhang, C.T. Lim. Tissue scaffolds for skin wound healing and dermal reconstruction. Advanced Review 2, 9/10 (2010).
- [5] N.K. Guimard, N. Gomez, C.E. Schmidt. Conducting polymers in biomedical engineering. Progress in Polymer Science 32, 876-921 (2007).
- [6] A.G. Yavuz, A. Uygun, V.R. Bhethanabotla. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. Carbohydrate Polymers 75, 448-453, (2009).
- [7] C.H. Wang, Y.Q. Dong, K. Sengothi, K.L. Tan, E.T. Kang. *In-vivo* tissue response to polyaniline. Synthetic Metals 102, 1313-1314, (1999).
- [8] P.R. Bidez III, S. Li, A.G. Macdiarmid, E.C. Venancio, Y. Wei, P.I. Lekes. Polyaniline, an electroactive polymer, supports adhesion and proliferation of cardiac myoblasts. J. Biomater. Sci. Polymer Edn, 17, 1-2, 199-212 (2006).
- [9] A-D. Bendrea, L. Cianga, I. Cianga. Review paper: Progress in the Field of Conducting Polymers for Tissue Engineering Applications. Journal of Biomaterials Applications 26, 7 (2011).
- [10] P. Humpolicek, V. Kasparkova, P. Saha, J. Stejskal. Biocompatibility of polyaniline. Synthetic Metals 162, 722-727 (2012).
- [11] W.E. Thomas, D.E. Discher, V.P. Shastri. Mechanical Regulation of Cells by Materials and Tissues. MRS Bulletin 35, 8 (2010). www.mrs.org/bulletin
- [12] S.P. Zhong, Y.Z. Zhang, C.T. Lim. Tissue scaffolds for skin wound healing and dermal reconstruction. Advanced Review 2, 9/10 (2010).
- [13] Q.P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. Tissue Engineering 12, 5, 1197-1211 (2006).
- [14] S.M. Richardson. Tissue engineering today, not tomorrow. Regenerative Med. 2(1), 91-94 (2007).
- [15] M. Antia, G. Baneyx, K.E. Kubow, V. Vogel. Fibronectin in aging extracellular matrix fibrils is progressively unfolded by cells and elicits an enhanced rigidity response. The Importance of Polymer Science for Biological Systems. Faraday Discussions 139, 229-249 (2008).
- [16] K. Rezwani, Q.Z. Chen, J.J. Blaker, A.R. Boccaccini. Review. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials 27, 3413-3431 (2006).

-
- [17] M. Delvaux, J. Duchet, P-Y. Stavaux, R. Legras, S. Demoustier-Champagne. Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline micro- and nanotubules. *Synthetic Metals* 113, 275-280 (2000).
- [18] G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale. *Conductive Electroactive Polymers. Intelligent Polymer Systems*. Third edition. CRC Press, 137 -152 (2009).
- [19] I.Y. Sapurina, J. Stejskal. Oxidation of Aniline with Strong and Weak Oxidants. *Russian Journal of General Chemistry* 82/2, 256-275 (2012).
- [20] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science* 34, 783 – 810 (2009).
- [21] M. Kaya, H. Cetin, B. Boyarbay, A. Gök, E. Ayyildiz. Temperature dependence of the current-voltage characteristics of Sn/PANI/p-Si/Al heterojunctions. *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 406205 (2007).
- [22] Y. Wang, X. Jing. Transparent conductive thin films based on polyaniline nanofibers. *Materials Science and Engineering B* 138, 95-100 (2007).
- [23] E. Erdem, M. Karakisla, M. Sacak. The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids. *European Polymer Journal* 40, 785-791 (2004).
- [24] Y. Gu, J-Y. Tsai. Enzymatic synthesis of conductive polyaniline in the presence of ionic liquid. *Synthetic Metals* (2011) (Accepted for publication 14.10.2011, available online: www.elsevier.com/locate/synmet).
- [25] J. Lu, F. Yan, J. Texter. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science* 34, 431-448 (2009).
- [26] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard. Polyaniline as new sensitive layer for gas sensors. Review. *Analytica Chimica Acta* 475, 1-15 (2003).
- [27] V. Luthra, R. Singh, S.K. Gupta, A. Mansingh. Mechanism of dc conduction in polyaniline doped with sulfuric acid. *Current Applied Physics* 3, 219-222 (2003).
- [28] C. Hall. *Polymer Materials. An introduction for technologists and scientists*. Second Edition (1989).
- [29] M.P. Stevens. *Polymer Chemistry. An Introduction*. (Oxford University Press 1999)
- [30] N.T. Kemp, R. Newbury, J.W. Cochrane, E. Dujardin. Electronic transport in conducting polymer nanowire array devices. *Nanotechnology* 22, 105202 (2011).
- [31] M. Gosh, A. Barman, A.K. Meikap, S.K. De, S. Chatterjee. Hopping transport in HCl doped conducting polyaniline. *Physics Letters A* 260, 138-148 (1999).
- [32] V.M. Mzenda, S.A. Goodman, F.D. Auret, L.C. Prinsloo. Characterization of electrical charge transfer in conducting polyaniline over the temperature range $300 < T \text{ (K)} < 450$. *Synthetic Metals* 127, 279-283 (2002).
- [33] V.M. Mzenda, S.A. Goodman, F.D. Auret. Conduction models in polyaniline. The effect of temperature on the current-voltage properties of polyaniline over the temperature range $30 < T \text{ (K)} < 300$. *Synthetic Metals* 127, 285-289 (2002).
- [34] K. Dutta, S.K. De. Optical and nonlinear electrical properties of SnO₂-polyaniline nanocomposites. *Materials Letters* 61, 4967-4971 (2007).

-
- [35] T. Blythe, D. Bloor. *Electrical Properties of Polymers*. Second edition. (Cambridge University Press 2005)
- [36] J. Huang. Synthesis and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers. *Pure Appl. Chem.* 78, 1, 15-27 (2006).
- [37] S. Jain, S. Chakane, A.B. Samui, V.N. Krishnamurthy, S.V. Bhorkar. Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites. *Sensors and Actuators B* 96, 124-129 (2003).
- [38] V. Dixit, S.C.K. Misra, B.S. Sharma. Carbon monoxide sensitivity of vacuum deposited polyaniline semiconducting thin films. *Sensors and Actuators B* 104, 90-93 (2005).
- [39] D.S. Sutar, N. Padma, D.K. Aswal, S.K. Deshpande, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi. Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B* 128, 286-292 (2007).
- [40] A. Airoudj, D. Debarnot, B. Beche, F. Poncin-Epaillard. Development of an optical ammonia sensor based on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite. *Talanta* 77, 1590-1596 (2009).
- [41] Y. Yang, S. Mu. Determination of hydrogen peroxide using amperometric sensor of polyaniline doped with ferrocenesulfonic acid. *Biosensors and Bioelectronics* 21, 74-78 (2005).
- [42] R. Arsat, X.F. Yu, Y.X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh. Hydrogen gas sensor based on highly ordered polyaniline nanofibers. *Sensors and Actuators B* 137, 529-532 (2009).
- [43] A.T. Özyilmaz, M. Erbil, B. Yazici. Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 51, 47-54 (2004).
- [44] Y. Wang, X. Jing. Preparation of an Epoxy/Polyaniline Composite Coating and Its Passivation Effect on Cold Rolled Steel. *Polymer Journal* 36, 374-379 (2004).
- [45] A.J. Dominis, G.M. Spinks, G.G. Wallace. Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel. *Progress in Organic Coatings* 48, 43-49 (2003).
- [46] H. Zhang, Q. Zhao, S. Zhou, N. Liu, X. Wang, J. Li, F. Wang. Aqueous dispersed conducting polyaniline nanofibers: Promising high specific capacity electrode materials for supercapacitor. *Journal of Power Sources* 196, 10484-10489 (2011).
- [47] W. Qin, L. Jian-ling, G. Fei, L. Wen-sheng, W. Ke-zhong, W. Xin-dong. Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors. *New Carbon Materials*, 23(3), 275-280 (2008).
- [48] S.D. Patil, S.C. Raghavendra, M. Revansiddappa, P. Narsimha, M.V.N.A. Prasad. Synthesis, transport and dielectric properties of polyaniline Co_3O_4 composites. *Bulletin of Materials Science* 30, 2, 89-92 (2007).
- [49] L. Sun, Q. Li, W. Wang, J. Pang, J. Zhai. Synthesis of magnetic and lightweight hollow microspheres / polyaniline / Fe_3O_4 composite in one-step method. *Applied Surface Science* 257, 10218-10223 (2011).
- [50] J.M. Kinyanjui, N.R. Wijeratne, J. Hanks, D.W. Hatchett. Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline/platinum composites. *Electrochimica Acta* 51, 2825-2835 (2006).

-
- [51] K. Gupta, P.C. Jana, A.K. Meikap. Optical and electrical transport properties of polyaniline-silver nanocomposite. *Synthetic Metals* 160, 1566-1573 (2010).
- [52] W. Pan, S.L. Yang, G. Li, J.M. Jiang. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/ polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal* 41, 2127-2133 (2005).
- [53] C-P. Chwang, C-D. Liu, S-W. Huang, D-Y. Chao, S-N. Lee. Synthesis and characterization of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends. *Synthetic Metals* 142, 275-281 (2004).
- [54] Y. Roichman, G.I. Titelman, M.S. Silverstein, A. Siegmann, M. Narkis. Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solution cast blends with polystyrene. *Synthetic Metals* 98, 201-209 (1999).
- [55] A. Kitani, K. Satoguchi, K. Iwai, S. Ito. Electrochemical Behaviors of Polyaniline / Polyaniline-sulfonic Acid Composites. *Synthetic Metals* 102, 1171-1172 (1999).
- [56] M.L. Martinez, F.A.L. D'Amicis, A.R. Beltramone, M.B.G. Costa, O.A. Anunziata. Synthesis and characterization of new composites: PANI/Na-AlSBA-3 and PANI/Na-AlSBA-16. *Materials Research Bulletin* 46, 1011-2021 (2011).
- [57] S. Li, C. Zhu, L. Tang, J. Kan. Unique properties of polyaniline in the presence of applied magnetic field and ferric chloride. *Materials Chemistry and Physics* 124, 168-172 (2010).
- [58] J. Kan, S. Zhou, Y. Zhang, M. Patel. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and samarium chloride. *European Polymer Journal* 42, 2004-2012 (2006).
- [59] I.S. Lee, J.Y. Lee, J.H. Sung, H.J. Choi. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-titanium dioxide hybrid suspension. *Synthetic Metals* 152, 173-176 (2005).
- [60] Q. Yang, S. Wei, G. Cheng. Preparation of Conductive Polyaniline/Epoxy Composite. IUPAC Technical Report. *Polymer Composites* 27 (2), 201-204 (2006).
- [61] Q.M. Jia, J.B. Li, L.F. Wang, J.W. Zhu, M. Zheng. Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with different morphologies. *Materials Science and Engineering A* 448, 356-360 (2007).
- [62] A. Pud, N. Ogurtsov, A. Korzhenko, G. Shapoval. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Progress in Polymer Science* 28, 1701-1753 (2003).
- [63] P. Tsotra, K. Friedrich. Thermal, mechanical, and electrical properties of epoxy resin / polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends. *Synthetic Metals* 143, 237-242 (2004).
- [64] N. Plesu, G. Ilia, G. Bandur, S. Popa. Chemical polymerization of aniline in phenylphosphonic acid. *J. Serb. Chem. Soc.* 70(10), 1169-1182 (2005).
- [65] Аппарат для увч-терапии. Увч-30, Паспорт 370-00-00 пс. Московский завод электромедицинской аппаратуры „ЗМА“.
- [66] J-K. Park, O-P. Kwon, E-Y. Choi, C-K. Jung, S-H. Lee. Enhanced electrical conductivity polyaniline film by a low magnetic field. *Synthetic Metals* 160, 728-731 (2010).
- [67] M. Li, Y. Jun, G. Meng-Yu, Q. Wei, L. Lai-Zheng, L. Wei. The Kinetics of DBSA-Doped Polyaniline Film Formation in a Constant Magnetic Field (0.6 T). *International Journal of Polymer Anal. Charact.* 13, 269-279 (2008).

-
- [68] J. Kan, Y. Jiang, Y. Zhang. Studies on synthesis and properties of uniform and ordered polyaniline nanoparticles in the magnetic field. *Materials Chemistry and Physics* 102, 260-265 (2007).
- [69] A.B. Afzal, M.J. Akhtar, M. Nadeem, M.M. Hassan. Dielectric and impedance studies of DBSA doped polyaniline/PVC composites. *Current Applied Physics* 10, 601-606 (2010).
- [70] E.S. Matveeva, R.D. Calleja, V.P. Parkhutik. Impedance study of chemically synthesized emeraldine form of polyaniline. *Electrochimica Acta* 41, 1351-1357 (1996).
- [71] J. Prokeš, M. Trchová, D. Hlavatá, J. Stejskal. Conductivity ageing in temperature-cycled polyaniline. *Polymer Degradation and Stability* 78, 393-401 (2002).
- [72] C.M. Kelleher, J.P. Vacanti. Engineering extracellular matrix through nanotechnology. *Journal of the Royal Society* 7, S717- S729 (2010)
- [73] L. Moroni, P. Habibovic, D.J. Mooney, C.A. van Blitterswijk. Functional Tissue Engineering Through Biofunctional Macromolecules and Surface Design. *MRS Bulletin* 35, 8 (2010). www.mrs.org/bulletin
- [74] D. Zhang. On the conductivity measurement of polyaniline pellets. *Polymer Testing* 26, 9-13 (2007).
- [75] W-C. Chen, T-C. Wen, C-C. Hu, A. Gopalan. Identification of inductive behaviour for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 47, 1305-1315 (2002).
- [76] C. Gabriel, A. Peyman, E.H. Grant. Electrical conductivity of tissue at frequencies below 1 MHz. *Physics in Medicine and Biology* 54, 4863-4878 (2009).